DE EVENWICHTEN DER PERMUTIETEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE DELFT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS J. NELEMANS, C. I., HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING DER WEG- EN WATERBOUWKUNDE, VOOR EEN COMMISSIE UIT DEN SENAAT TE VERDEDIGEN OP DONDERDAG 9 JUNI 1921, DES NAMIDDAGS TE DRIE UUR DOOR

FREDERIK WILLEM HISSCHEMÖLLER
SCHEIKUNDIG INGENIEUR, GEBOREN TE ROTTERDAM.

A. W. SIJTHOFF'S UITGEVERSMAATSCHAPPIJ
LEIDEN

541.39
H62e
REMOTE STOPA

Bij het voltooien van dit proefschrift is het mij een groot genoegen mijn dank te betuigen aan de Hoogleeraren der Technische Hoogeschool, wier onderwijs ik heb genoten.

In de eerste plaats dank ik U, Hooggeleerde SCHEFFER, voor de belangstelling en steun, die Gij mij als promotor hebt betoond. Uw persoonlijke aanmoediging heeft in niet geringe mate tot het tot stand komen van dit proefschrift bijgedragen. Het was mij een voorrecht bij U als assistent werkzaam te mogen zijn.

Hooggeleerde DE HAAS, TER MEULEN, REINDERS en BÖESEKEN, ik zeg U hier hartelijk dank voor de leiding, die Gij mij tijdens mijn studie hebt gegeven.

U, Hooggeleerde WATERMAN, ben ik zeer erkentelijk voor de medewerking, die Gij als Redacteur van het Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas hebt verleend bij de uitgave van dit proefschrift.

Een woord van hartelijken dank ook aan het College van Rector-Magnificus en Assessoren der Technische Hoogeschool, het Bestuur van de Nederlandsche Chemische Vereeniging en de Redactie van het Recueil, inzonderheid aan U, Zeergeleerde JORISSEN. Door Uw hooggewaardeerde medewerking konden de afdrukken van een spoedig in bovengenoemd tijdschrift verschijnend artikel voor dit proefschrift worden bestemd.

26 Jan. 1933. Helen Moore

AAN MIJNE OUDERS

EN

AAN MIJNE VROUW

Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
University of Illinois Urbana-Champaign Alternates

https://archive.org/details/deevenwichtender00hiss

On donne le nom de permutites à des silicates doubles d'alumine hydratés, obtenus artificiellement, dans lesquels la base est aisément remplaçable par d'autres métaux ; le produit ainsi obtenu peut donc être facilement réinterverti dans le produit primitif. Introduit-on p. ex. de la permutite à sodium dans une solution d'un sel d'ammonium, une partie du sodium est remplacée par une quantité équivalente d'ammonium de la solution ; la quantité d'anions présente dans cette dernière ne subit pas de modification par là.

On atteint en fin de compte un état final, dans lequel le rapport sodium : ammonium dans la permutite est, à température déterminée, une fonction des concentrations des ions de même nom dans la solution.

La plupart des auteurs qui se sont occupés de ces réactions d'échange admettent qu'il s'établit un équilibre entre la permutite et les solutions et, guidés par cette supposition, ils ont fait l'étude expérimentale d'un grand nombre de systèmes.

Mais dans ces recherches les états finaux n'ont généralement été examinés que d'un côté seulement et, comme à mon avis il n'a pas été établi avec une certitude suffisante qu'on a affaire ici à de véritables équilibres, j'ai examiné, sur les conseils de M. le prof. SCHEFFER, au laboratoire de chimie analytique de l'Université Technique, la transformation

permutite à sodium + ion ammonium = permutite à ammonium + ion sodium,

comme exemple d'un échange d'ions de même valence, et la réaction

permutite à sodium + ion calcium = permutite à calcium + ion sodium,

comme exemple d'un échange d'ions de valences différentes. L'examen fut fait, d'ailleurs, dans les deux sens. La matière qui servit dans ces expériences consistait, pour la première série, en une préparation de permutite que j'avais obtenue en partant de matières premières pures ; les autres expériences furent faites avec un produit industriel de la Permutit-Aktien-Gesellschaft de Berlin.

Préparation de la permutite.

SINGER [1]) a donné dans sa thèse de doctorat un grand nombre de recettes pour la préparation des permutites en fondant ensemble

[1]) SINGER, Ueber künstliche Zeolithe ; Diss. Berlin 1910.

les composants. C'est une de ces recettes, qui d'après SINGER donne un bon rendement et une permutite d'activité convenable, qui fut appliquée. Les matières premières employées étaient de la soude anhydre, de l'oxyde d'aluminium et du quartz pur de MERCK, mélangés dans le rapport moléculaire $Na_2O : Al_2O_3 : SiO_2 = 6 : 1 : 9$. Le mélange fut fondu dans une capsule en platine placée dans un four de FLETCHER ; la capsule chaude fut refroidie brusquement dans l'eau, les fragments de permutite, vitreux et durs, furent pulvérisés dans un mortier en agate et l'excès de silicate de sodium et d'aluminate de sodium, formés durant la fusion et servant d'ailleurs comme moyen de liquation, furent extraits à l'eau chaude dans un appareil SOXHLET. L'extraction fut poursuivie jusqu'à ce que la petite quantité d'alcali, qui était lessivée par heure, ne subissait plus de diminution sensible.

Après dessiccation à l'air l'analyse donna :

		Nombre de molécules pour $Al_2O_3 = 1$
Na_2O	11,2%	1,07
Al_2O_3	17,2	1,00
SiO_2	48,3	4,75
H_2O	23,4	7,70

Le rendement, rapporté à l'oxyde d'aluminium, était d'environ 77%. Le rapport des quantités moléculaires d'oxyde de sodium et d'oxyde d'aluminium est voisin de 1.

Maintenant, une partie de la permutite fut transformée en permutite à ammonium, en la mettant sur un filtre et y laissant tomber goutte à goutte, à température ordinaire, une solution de NH_4Cl à 10%, jusqu'à ce que la teneur en ammonium n'augmentait plus. On s'en assurait en distillant avec de la potasse une quantité pesée de substance, séchée à l'air, recueillant l'ammoniac formé dans un excès d'acide chlorhydrique et titrant. La permutite contenait, d'après cette analyse, 2,91 équ.-mgr. d'ammonium par gramme. Comme la transformation de 2,91 équ.-mgr. de sodium en ammonium est accompagnée d'une diminution de poids de $2,91 \times (23 - 18) = 14,6$ mgr., la quantité transformable de sodium par gramme de permutite primitive était $2,91 : 1,0146 = 2,87$ équ.-mgr. D'après l'analyse la quantité totale de sodium par gramme de permutite est donc de 3,61 équ.-mgr., c. à d. que 79,5% sont remplaçables par de l'ammonium, en admettant, bien entendu, que la teneur en eau est restée la même dans la transformation en permutite à ammonium.

Dans une deuxième épreuve de fusion j'ai réussi a obtenir une permutite meilleure en une quantité suffisante pour effectuer toute une série de déterminations d'équilibre. Dans ce cas les matières premières furent mélangées dans le rapport moléculaire $Na_2O : Al_2O_3 : SiO_2 = 6 : 1 : 8$ et traitées de la même façon que dans la première épreuve. Comme résultat j'obtins une permutite ayant la composition

Na_2O	11,05	0,955 (mol. gr. pour $Al_2O_3 = 1$)
Al_2O_3	19,05	1,000
SiO_2	49,40	4,380
H_2O	20,50	6,110

Le rendement était d'environ 68%.

Après transformation au moyen de NH_4Cl à 10%, la teneur en ammonium était de 3,58 équ. mgr. par gramme. La diminution de poids dans la transformation était donc $3{,}58 \times (23 - 18) = 17{,}9$ mgr., d'où l'on déduit que la quantité de sodium transformable par gramme de permutite primitive est $3{,}58 : 1{,}0179 = 3{,}52$ équ. mgr. L'analyse ayant donné 3,57 équ. mgr. de sodium par gramme de permutite, le sodium est pratiquement remplaçable en totalité par l'ammonium.

Le système permutite à sodium $+ NH_4^{\bullet} \rightleftharpoons$ *permutite à ammonium* $+ Na^{\bullet}$.

Pour faire les épreuves une quantité de ½ gr. ou 1 gr. de permutite à sodium ou de permutite à ammonium, obtenus comme il vient d'être dit, furent agités à la température ordinaire avec des mélanges de solutions 0,2 n. de chlorure de sodium et de chlorure d'ammonium ; le volume total des solutions était le plus souvent de 100 cm³. Après avoir agité pendant quelque temps on laissa déposer la matière solide, après quoi on préleva au moyen d'une pipette 25 cm³. de la solution et on y détermina la teneur en ammonium par distillation avec de la potasse. Comme la quantité d'ammonium dans la solution primitive était connue, il était possible de déduire de la variation de cette quantité la teneur en ammonium de la phase solide. Cette méthode indirecte n'est pas aussi précise, il est vrai, qu'une analyse simultanée de la phase solide et de la solution ; si elle fut néanmoins appliquée, c'était pour perdre le moins possible de permutite, parce qu'on ne pouvait pas être certain d'obtenir la même permutite dans une nouvelle préparation. La méthode décrite, qui fut également appliquée par Rothmund et Kornfeld [1]), est aisée et rapide.

Pour être certain que les observations se rapportent à des états finaux, j'ai effectué les analyses après que la permutite avait été en contact avec la solution pendant trois jours. Au surplus, j'ai contrôlé de temps en temps si un contact de plus longue durée ne produisait plus de changement.

Pour représenter graphiquement les observations, j'ai fait usage d'un système de coordonnées fermé, déjà appliqué à de pareils systèmes par Ramann et Spengel [2]), avec cette différence toutefois que j'ai pris un carré au lieu d'un rectangle, pour ne pas étendre inutilement la figure dans une direction. Si l'on pose le côté du carré égal à 100, l'ordonnée et l'abscisse expriment la teneur en ammonium en pourcents de la quantité totale d'équivalents-milligrammes d'alcali dans la permutite et dans la solution. L'avantage de cette méthode sur le mode de représentation de Rothmund et Kornfeld, qui prennent les logarithmes des rapports des concentrations, c'est qu'elle donne immédiatement une idée de l'état de la solution et de la phase

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **103**, 129 (1918).
[2]) Ibid. **105**, 81 (1919).

solide. Les deux permutites, avec leurs solutions correspondantes, qui constituent les extrémités des lignes, sont représentées dans la figure, alors qu'elles sont rejetées à l'infini dans la représentation logarithmique.

Les observations ont été indiquées par les numéros 1 à 8 dans le tableau 1 et dans la représentation graphique ci-jointe (fig. 1).

TABLEAU 1.

Transformations permutite à sodium $\rightleftarrows$ permutite à ammonium observées avec une préparation fraîche de permutite

Permutite		Solution ($\pm$ 100 cm³).		
No.	$\frac{NH_4}{Na + NH_4} \times 100$	NaCl en milliéqu.	NH_4Cl en milliéqu.	$\frac{C_{NH_4Cl}}{C_{NaCl} + C_{NH_4Cl}} \times 100$
1	40.0	15.87	4.42	21.3
2	61.2	11.26	9.10	44.6
3	71.8	8.06	12.38	60.6
4	95.5	1.68	18.83	91.8
5	100.0	5.06	15.38	75.2
6	93.7	9.99	10.37	50.9
7	74.0	14.70	5.59	27.6
8	41.4	19.16	1.05	5.2
9	27.9	20.51	0.73	3.4
10	53.0	15.89	4.39	21.2
11	73.7	11.21	9.15	44.9
12	84.5	9.83	10.53	51.7
13	69.1	14.61	5.68	28.0
14	35.2	19.05	1.16	5.7
15	48.1	17.37	2.99	14.7
16	59.3	14.78	5.54	27.3
17	73.6	10.43	9.86	48.6
18	82.4	9.63	10.16	51.3
19	66.1	14.31	5.53	27.9
20	51.1	17.00	2.87	14.4
21	81.0	8.71	10.74	55.1

On voit d'après la figure que la ligne obtenue avec la permutite à sodium 1—4 s'écarte fort de celle de la permutite à ammonium 5—8. Les états que nous obtenons de cette façon avec notre permutite ne sont donc pas des états d'équilibre. Nous avons affaire ici à un cas d'hystérèse, qui est comparable aux phénomènes qui se présentent dans l'absorption et l'abandon d'eau par les gels, et qui ont été décrits e. a. par VAN BEMMELEN.

Chose remarquable, aucun des auteurs qui a travaillé sur les permutites n'a observé cette hystérèse. La seule indication que la littérature nous donne à ce sujet vient de PRATALONGO [1]), mais elle se rapporte à des silicates qui ont été obtenus par voie humide et dont les propriétés ne s'accordent pas complètement avec celles des permutites (obtenues par voie sèche).

[1]) PRATALONGO, Gazz. chim. ital. **41**, II, 382 (1911); Chem. Zentralbl. 1912, I, 768.

Nous avons examiné maintenant si le phénomène de l'hystérèse peut être supprimé par une transformation réiterée de la permutite à sodium en permutite à ammonium et réciproquement. La permutite à ammonium, obtenue par transformation de la permutite à sodium fut transformée de nouveau en permutite à sodium. Il résulte claire-

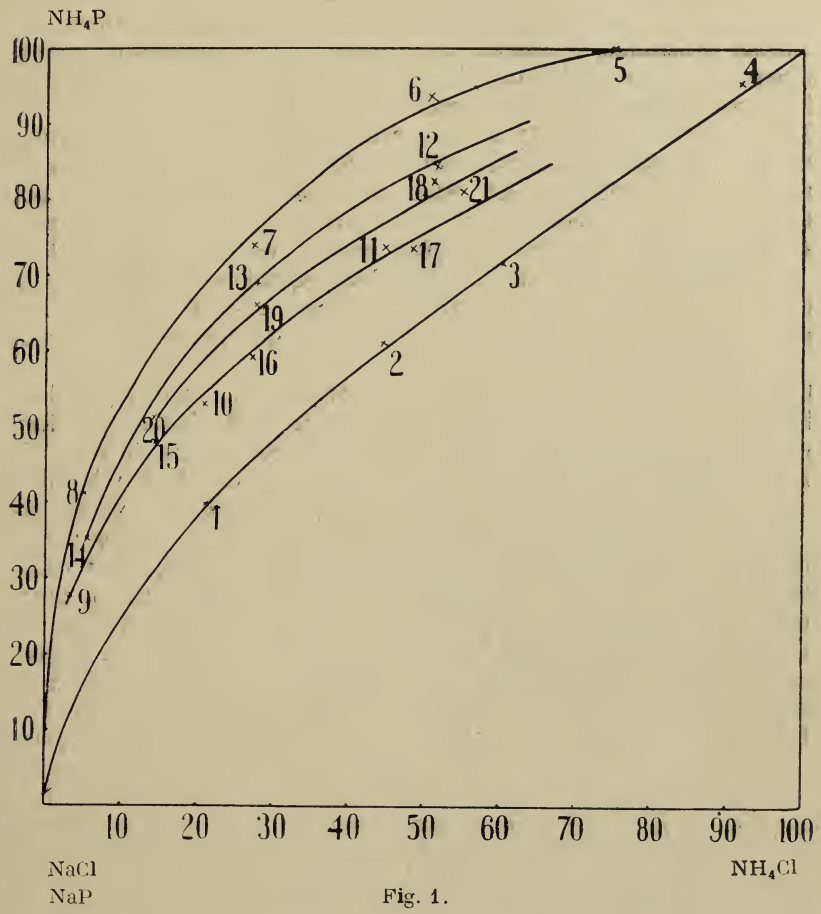

Fig. 1.

ment de la représentation graphique, que par l'allure très inclinée de la ligne obtenue avec la permutite à ammonium il est très difficile d'avoir une transformation complète dans le voisinage de l'origine. Après un traitement de longue durée avec une solution de NaCl la permutite contenait encore 11% d'ammonium.

Nous avons déterminé avec cette permutite un certain nombre de points (9—11). Là-dessus la permutite fut de nouveau transformée dans le composé d'ammonium, les valeurs 12—14 furent déterminées, puis la permutite à ammonium fut transformée quantitativement en

permutite à sodium par un traitement de longue durée avec une solution de sel marin, jusqu'à disparition à peu près complète de la réaction de NESSLER dans le filtrat ; les points 15—17 furent déterminés et enfin, après une nouvelle transformation, les points 18, 19 et 20.

Une nouvelle quantité de NH_4Cl fut ajoutée à la solution de l'épreuve 20, ce qui donna un nouvel état final (21) qui, d'après la représentation graphique, s'accorde assez bien avec le précédent. Quelques analyses de contrôle établirent que la quantité d'alcali transformable n'était pas changée par les transformations répétées.

Il résulte clairement de cette représentation que les lignes successivement déterminées se rapprochent de plus en plus les unes des autres et que l'hystérèse est levée en grande partie pour les observations de haut numéro ; par les transformations répétées la permutite est devenue de plus en plus active, de sorte que finalement les transformations donnent de véritables équilibres. L'écart peu considérable qui existe encore entre les points 15—17 et 18—20 peut s'expliquer par une teneur en eau différente des permutites à sodium et à ammonium.

Comme la teneur en eau des permutites varie avec l'état hygrométrique de l'air et que par là aussi la quantité d'alcali transformable par gramme, qui sert de base au calcul, se modifie, il a été nécessaire d'examiner si l'hystérèse en question pourrait n'être qu'apparente et résulter de fluctuations dans la teneur en eau. Il se pourrait d'ailleurs que la transformation de permutite à sodium en permutite à ammonium et inversement fût accompagnée d'un changement dans la quantité d'eau combinée. Celui-ci aurait pour conséquence un changement de la quantité transformable de la permutite à sodium, puisque cette quantité se déduit par calcul de la quantité de permutite à ammonium, dans la supposition d'une teneur en eau constante, et pourrait donc avoir une influence sur les observations qui furent faites sur la permutite à sodium et non sur celles faites en partant de permutite à ammonium. Bien qu'une influence du degré d'humidité de l'air fût à peu près exclue, puisque les permutites étaient toujours conservées en flacons fermés et que les essais furent donc faits toujours avec la même préparation, dont la quantité transformable fut déterminée, les résultats ci-dessus nous engagèrent à faire les épreuves suivantes, qui furent entreprises avec la permutite préparée par nous et avec la permutite industrielle.

Lorsqu'on abandonne la permutite à ammonium à l'air pendant quelques jours, on constate que la teneur en ammonium, déterminée de temps en temps, ne varie que de quelques centièmes de milliéquivalents.

Pour examiner les variations de la teneur en eau de la permutite à sodium, trois portions de la permutite de préparation personnelle et de la permutite industrielle furent placées pendant trois jours dans des exsiccateurs où régnaient des tensions de vapeur relatives de 1.0, 0.5 et 0. Les changements de poids furent les plus grands pour

la permutite de préparation industrielle ; dans le premier exsiccateur l'augmentation de poids était de 7%, dans le dernier la diminution de 5% du poids de la masse totale. Puis la permutite fut remise à l'air ; au bout de quelques jours la teneur en eau s'accordait de nouveau à moins de 1% avec le teneur primitive.

Afin d'observer un changement éventuel de la teneur en eau dans la transformation, nous avons déterminé par chauffage la teneur en eau de deux permutites qui avaient été dérivées l'une de l'autre par transformation ; dans le cas de la permutite à ammonium une correction fut faite pour les quantités équivalentes d'ammoniac et d'eau qui se dégagèrent.

Voici quelles étaient les valeurs trouvées, exprimées en pourcents de la masse totale :

	permutite à sodium	permutite à ammonium
produit personnellement préparé	20,0%	17,1%
produit industriel	24,2 ,,	21,2 ,,

Les expériences ci-dessus prouvent clairement que l'influence de l'état hygrométrique de l'air et celle de la variation de la teneur en eau dans la transformation ont été beaucoup trop petites pour expliquer l'hystérèse. Nous avons constaté pour notre propre produit une variation de la teneur en eau de 3% ; la quantité transformable de la permutite à sodium devient par là également plus petite de 3% que la quantité calculée. Si l'on apporte cette correction aux épreuves 15, 16, et 17, on constate que la ligne passant par ces points dans la fig. 1 coïncide à peu près parfaitement avec celle passant par les points 18, 19 et 20, obtenus au moyen de permutite à ammonium, ce qui prouve que l'hystérèse a été pratiquement levée par le traitement répété dans notre première série d'expériences. La fig. 1 montre en même temps clairement que pour les autres épreuves le phénomène de l'hystérèse ne peut pas s'expliquer par ce changement dans la teneur en eau.

En poursuivant nos expériences nous avons constaté un second fait remarquable. Nous avions voulu transformer à diverses reprises une nouvelle quantité de la permutite primitive pour la rendre „réversible". A cet effet la permutite fut mise au bain-marie avec une solution concentrée de NH_4Cl, ou de NaCl, et le liquide fut enlevé de temps en temps par filtrage et renouvelé. Quand nous avons refait de cette façon les épreuves précédentes avec la permutite ainsi transformée à chaud, nous avons obtenu une ligne (22—27) s'écartant des équilibres ci-dessus et représentée par les épreuves 15—21 (fig. 2). Le point 26 fut obtenu en ajoutant du sel marin à l'épreuve 25 ; il ne s'écarte pas considérablement des autres observations (voir tableau 2). Vu le nombre de transformations que la permutite a subies, il ne devait, d'après les expériences précédentes, plus y avoir d'hystérèse.

TABLEAU 2.

Transformations permutite à sodium $\rightleftarrows$ permutite à ammonium observées avec une permutite traitée à chaud et avec une vieille préparation de permutite

Permutite		Solution (± 100 cm).		
No.	$\frac{NH_4}{Na + NH_4} \times 100$	NaCl en milliéqu.	NH_4 en milliéqu.	$\frac{C_{NH_4Cl}}{C_{NaCl} + C_{NH_4Cl}} \times 100$
22	43.0	15.44	4.33	21.9
23	51.6	12.75	7.02	35.5
24	60.7	11.06	8.69	44.0
25	66.4	9.30	10.46	52,9
26	60.5	11.76	8.05	40.6
27	79.4	3.73	15.85	80.9
28	31.7	16.18	3.77	18.9
29	53,2	11.92	7.85	39.7
30	66.4	7.37	12.33	62.6
31	79.8	2.83	16.75	85.5
32	81.8	4.24	15.46	78.5
33	72.2	9.03	10.79	54.4
34	59.3	13.59	6.36	31.9
35	35.6	17.75	2.32	11.6
36	48.5	71.20	21.28	23.0
37	65.1	49.60	45.20	47.7
38	77,9	27.68	68.96	71.4

Une année après la préparation de la permutite primitive, qui avait été conservée à l'état sec et dont la quantité transformable n'avait pas changé, d'après ce qu'apprenait l'analyse, je m'en suis servi pour préparer une nouvelle quantité de permutite d'ammonium et j'ai fait avec les deux substances une série d'observations. Nous nous attendions à retrouver les nombres 1—8. A notre grand étonnement il n'en fut pas ainsi. Les observations 28—35 (fig. 2) manifestent encore nettement, quoique plus faiblement, le phénomène de l'hystérèse, mais les deux lignes sont déplacées.

Un changement s'est donc manifesté dans la permutite après un certain temps. Mais la ligne fournie par la permutite transformée à chaud (22—27) est située entre les séries 28—31 et 32—35. Il est donc permis de supposer que le même changement que notre permutite a subie après un an de conservation à l'état sec se produit dans la transformation à chaud, mais beaucoup plus rapidement.

Il semble donc que dans ces équilibres l'âge de la permutite joue un rôle.

Afin de voir où se trouve la véritable ligne d'équilibre dans le cas de la vieille préparation, la permutite à ammonium, qui servit à faire la série de déterminations 32—35, fut transformée totalement en permutite à sodium. Celle-ci donna les points 36—38. Pour obtenir ces points j'ai analysé aussi bien la solution que la permutite elle-même. La concentration totale de la solution était à peu près 1 n. au lieu de 0,2 n. Comme la concentration totale est sans influence pour ce système, ce que nous avons pu confirmer expérimentalement dans les expériences ultérieures, les valeurs ainsi trouvées sont néanmoins comparables aux précédentes. La figure montre que la véritable

ligne d'équilibre ne coïncide pas avec celle de la permutite transformée à chaud. La courbe d'équilibre est très voisine de la série 32—35. La vieille préparation n'offre donc d'hystérèse marquée que pour

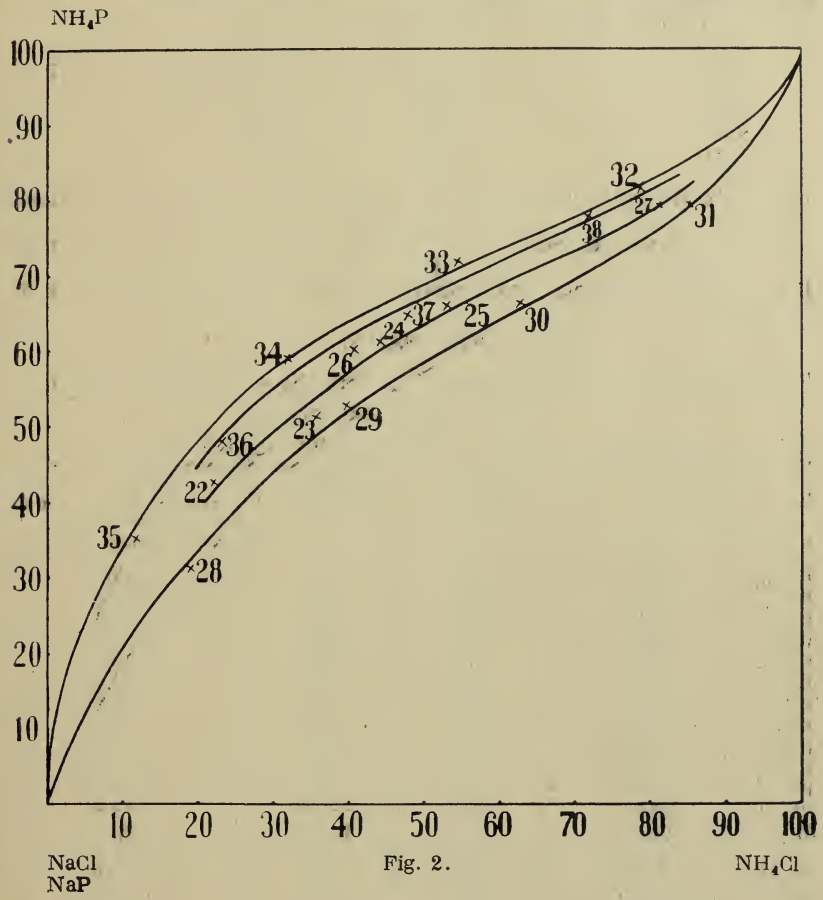

Fig. 2.

les états finaux, obtenus avec la permutite à sodium primitive. Pour la permutite à ammonium l'hystérèse a déjà disparu en grande partie et les états finaux ne diffèrent pas beaucoup des véritables états d'équilibre.

Expériences faites avec la permutite industrielle.

Les résultats précédents ayant été obtenus exclusivement avec la permutite préparée par nous-même, il se pouvait que ces propriétés fussent caractéristiques de cette préparation, et que les permutites employées par d'autres auteurs ne présentassent pas ces phénomènes d'hystérèse.

M. le Dr. Hissink a eu l'obligeance de nous céder, à notre demande, une certaine quantité de permutite industrielle, qu'il avait reçue il y a quelques années de M. le prof. Gans. Cette permutite, qui contenait encore une petite quantité de calcium, fut purifiée au moyen

d'une solution de NaCl, puis une partie en fut transformée en permutite à ammonium. La quantité transformable était de 4,04 milliéqu. par gramme de permutite à ammonium, c. à d. 3.96 milliéqu. par gramme de permutite à sodium.

Cette permutite avait la composition suivante:

Na_2O	12.4%	0,97 (mol. gr. pour Al_2O_3 = 1)
CaO	traces	—
Al_2O_3	21,0	1,00
SiO_2	43.2	3,48
H_2O	24.2	6.54

Il résulte de cette analyse que la permutite contient 4,00 milliéqu. de sodium p. gr., de sorte que $\frac{3,96}{4,00}$ 100 = 99% en sont transformables.

Les résultats obtenus avec cette permutite sont communiqués dans le tableau 3.

TABLEAU 3.

Transformation permutite à sodium ⇄ permutite à ammonium dans le cas d'une permutite industrielle.

	Permutite	Solution (± 100 cm².)		
No.	$\frac{NH_4}{Na + NH_4} \times 100$	NaCl en milliéqu.	NH_4Cl en milliéqu.	$\frac{C_{NH_4Cl}}{C_{NaCl} + C_{NH_4Cl}} \times 100$
39	32.7	16.21	3.63	18.3
40	50.4	12.04	7.75	39.2
41	64.8	7.54	12.20	61.8
42	78.5	3.11	16.58	84.2
43	86.6	4.43	15.31	77.6
44	74.0	8.89	10.90	55.1
45	58.7	13.25	6.59	33.2
46	37.2	17.35	2.54	12.8
47	35.0	16.34	3.50	17.7
48	67.6	7.70	12.04	61.0
49	80.6	3.22	16.47	83.6
50	85.6	4.31	15.43	78.2
51	72.5	8.81	10.98	55.5
52	57.6	13.19	6.65	33.5
53	37.2	17.35	2.54	12.8
54	33.4	16.34	3.57	17.9
55	49.3	11.92	7.81	39.6
56	64.6	7.52	12.10	61.7
57	79.3	3.14	16.44	84.0
58	39.4	70.84	23.52	24.9
59	58.0	48.96	47.52	49.3
60	68.1	33.00	64.52	66.2
61	81.2	24.88	72.24	74.4
62	70.5	44.56	51.20	53.5
63	57.7	64.72	30.80	32.2
64	45.2	74.72	17.28	18.8
65	60.4	57.04	37.04	39.4
66	84.9	18.52	80.60	81.3
67	75.5	35.44	59.64	62.7
68	42.9	75.16	18.04	19.4
69	59.9	59.44	35.60	37.5
70	86.6	17.40	80.80	82.3
71	77.1	36.32	59.92	62.3

La permitute industrielle présente également une hystérèse nette, bien que moins forte que celle de la préparation fraîche (fig. 3). Les points 39 à 46 s'accordent assez bien avec ceux fournis par notre permutite conservée pendant un an (28 à 35 du tableau 2). Les expériences ci-des-

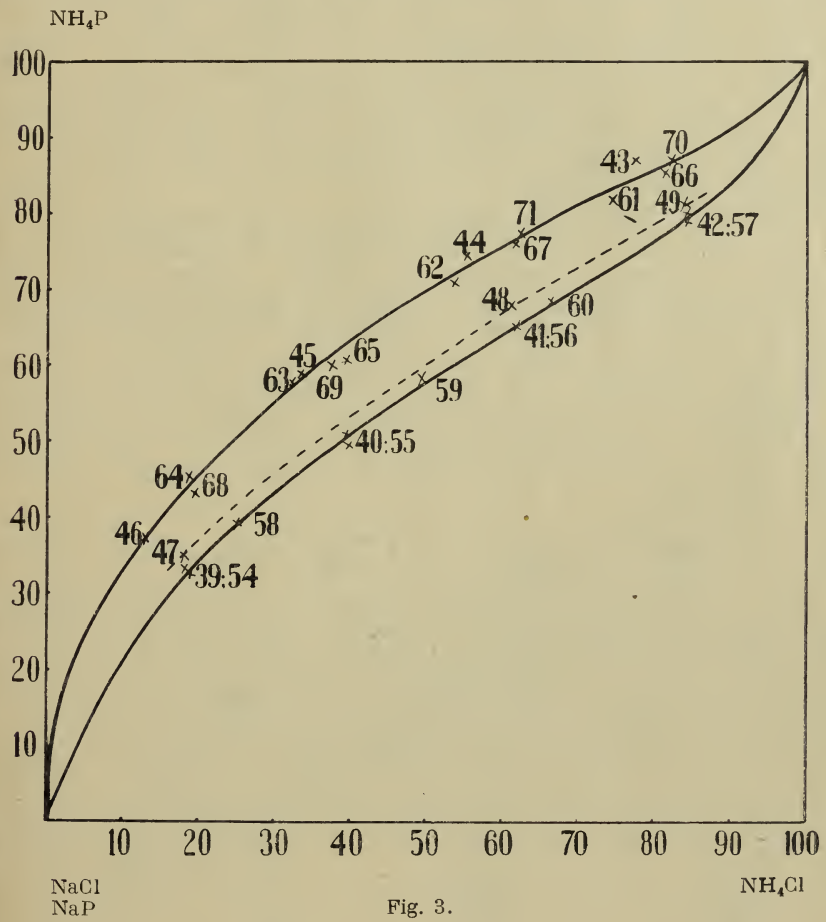

Fig. 3.

sus ont été effectuées avec une matière grossière, mais la pulvérisation ne modifia en rien les résultats, ainsi que le prouvent les points 54 à 57.

Après que la permutite fut restée pendant une demi-année à peu près en contact avec la solution, j'en fis de nouveau l'analyse et je constatai que les deux lignes s'étaient un peu déplacées ; l'hystérèse était donc devenue moindre (points 47—53). Il résulte clairement de là, que nous avons affaire ici à des phénomènes de retard très prononcés, un fait qu'on observe d'ailleurs souvent avec les silicates.

Le déplacement dû à l'établissement lent de l'équilibre était le plus grand dans le cas de la ligne de la permutite à sodium (points

47—49) ; les écarts sont de 2 à 3% dans la phase solide ; ils sont indiqués par une ligne pointillée dans la figure.

Pour la ligne de la permutite à ammonium les écarts étaient faibles (1% env.). Cela est d'accord avec le fait que la véritable ligne d'équilibre coïncide à peu près avec celle de la permutite à ammonium (voir plus loin). Pour ne pas embrouiller la figure les points 50 à 53 n'ont pas été représentés.

Afin de voir si la concentration de la solution a une influence dans ce système, j'ai déterminé pour les mêmes permutites les lignes correspondant à des concentrations de 1 n. au total. J'ai d'ailleurs, dans ces déterminations et toutes les suivantes, analysé aussi bien la permutite que la solution.

L'accord avec les résultats précédents est très satisfaisant (points 58—63).

Pour déterminer la ligne d'équilibre réelle j'ai complètement transformé la permutite à ammonium en permutite à sodium et avec celle-ci j'ai observé les points 64 et 65 ; puis j'ai opéré une nouvelle transformation totale en permutite à ammonium et avec celle-ci j'ai obtenu les points 66 et 67. Ici encore la permutite à ammonium ne présente donc plus d'hystérèse, mais donne immédiatement de vrais équilibres.

Finalement, je fis subir aux permutites à sodium et à ammonium une dernière transformation totale et je déterminai avec elles les points 68 et 69, et 70 et 71, dont la situation confirme la conclusion ci-dessus.

Le système 2 permutite à sodium + $Ca^{\bullet\bullet}$ $\rightleftharpoons$ *permutite à calcium* + 2 $Na^{\cdot}$.

Dans un de leurs mémoires [1]) Rothmund et Kornfeld décrivent une expérience, dans laquelle ils ajoutent une solution de chlorure de sodium à de la permutite à calcium et obtiennent par là un état final qui s'écarte fort de ceux obtenus avec la permutite à sodium. Les résultats des épreuves précédentes font présumer tout naturellement que c'était là de nouveau un effet d'hystérèse. Cela nous engagea à examiner de nouveau les transformations de permutites à sodium et calcium.

La matière qui servit aux expériences était un produit industriel qui, après purification au moyen d'une solution de sel marin, avait la composition :

Na_2O	13,8%	0,96 (mol. gr. pour Al_2O_3 = 1)
CaO	traces	—
Al_2O_3	23.6	1,00
SiO_2	43,0	3,08
H_2O	20,5	4,93

Pour faire les épreuves 2 grammes environ de permutite finement pulvérisée furent agités avec 100 cm³. env. de solution. Comme on pouvait prévoir une influence de la dilution, les solutions furent toujours préparées en mélangeant les mêmes solutions étalon de chlorure de sodium et de chlorure de calcium, de même concentration à peu près. Il est vrai que par là la concentration totale n'est pas toujours tout à fait la même, mais les diverses séries d'épreuves sont néan-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **108**, 223, (1919).

moins comparables entre elles et il est possible de se servir du même mode de représentation graphique que nous avons employé dans les épreuves précédentes.

J'ai analysé aussi bien la permutite que la solution.

Avant d'éviter, pendant le lavage de la permutite agitée avec la solution, un déplacement dû à la dilution de la solution, j'ai lavé d'abord à l'alcool, ce qui, d'après Doroszewski et Bardt, diminue considérablement la dissociation électrolytique et par conséquent la vitesse de réaction. [1]) Puis je lavai encore une fois à l'eau.

Les états finaux, obtenus en partant de permutite à sodium, sont indiqués, dans le tableau 4 et la fig. 4, par les numéros 72 à 75; les numéros 76 à 79 ont été fournis par la permutite à calcium. La concentration totale de la solution était environ 0,5 n.

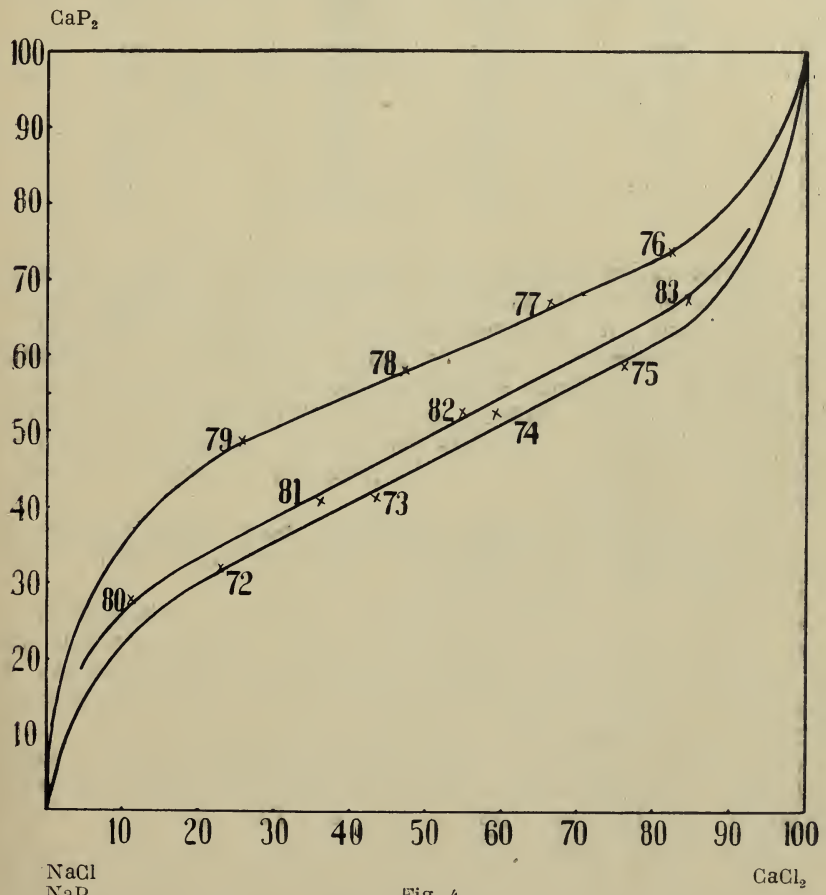

Fig. 4.

[1]) Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 42, 435; Chem. Zentralbl. 1910, II, 68.

TABLEAU 4.

Transformation permutite à sodium $\rightleftarrows$ permutite à calcium ; produit industriel.

Permutite		Solution (100 cm³).		
No.	$\frac{\frac{1}{2}\,Ca}{Na + \frac{1}{2}\,Ca} \times 100$	NaCl en milliéqu.	$\frac{1}{2}\,CaCl_2$ en milliéqu.	$\frac{C_{\frac{1}{2}CaCl_2}}{C_{NaCl} + C_{\frac{1}{2}CaCl_2}} \times 100$
72	32.2	37.42	11.06	22.8
73	41.3	29.93	22.72	43.2
74	52.5	21.25	30.52	59.0
75	58.6	13.62	42.99	76.0
76	73.7	10.16	46.03	81.9
77	67.1	18.29	35.73	66.1
78	58.1	26.95	24.00	47.1
79	49.0	36.24	12.57	25.8
80	27.9	42.22	5.20	11.0
81	40.7	32.44	18.13	35.8
82	52.6	24.19	29.07	54.6
83	67.4	9.19	48.82	84.2
84	30.3	7.676	0.496	6.1
85	46.9	5.580	3.764	40.3
86	60.3	3.044	7.088	70.0
87	75.7	2.004	7.548	79.0
88	67.8	5.032	3.400	40.3
89	59.2	6.212	1.372	18.1

La représentation graphique est semblable à celle du système des permutites à sodium et ammonium ; l'hystérèse se manifeste de nouveau nettement ; il n'est pas question d'irrégularités indiquant un domaine de démixtion, comme le pensent ROTHMUND et KORNFELD.

Maintenant une certaine quantité de permutité à calcium fut transformée en permutite à sodium, qui servit à déterminer les points 80 à 83. La situation de ces points prouve que l'hystérèse est plus difficilement levée dans le cas de la permutite à calcium qu'avec la permutite à ammonium.

J'ai fait finalement quelques expériences pour examiner l'influence de la concentration de la solution et soumettre au contrôle la formule de ROTHMUND et KORNFELD.

A cet effet, des mélanges des mêmes solutions de chlorure de sodium et de calcium, qui avaient été diluées exactement 6 fois dans un ballon gradué, furent agités avec 1,5 à 2 gr. de permutite. La permutite à sodium donna les points 84 à 86, celle à calcium les points 87 à 89 (fig. 5).

Ainsi qu'on le voit par la représentation graphique, il y a indubitablement une influence de la dilution dans le sens qui a été trouvé également par d'autres auteurs et qui est d'accord avec la théorie, dont nous parlerons plus loin.

Les deux lignes sont déplacées dans le sens de la permutite à calcium. Si l'on compare les lignes trouvées pour la transformation permutite à sodium $\rightleftarrows$ permutite à calcium à celle du système permutite à

sodium ⇄ permutite à ammonium trouvées avec la préparation fraîche, on voit qu'il y a une grande ressemblance dans leur allure. Tout comme pour cette préparation l'hystérèse n'est pas encore levée après

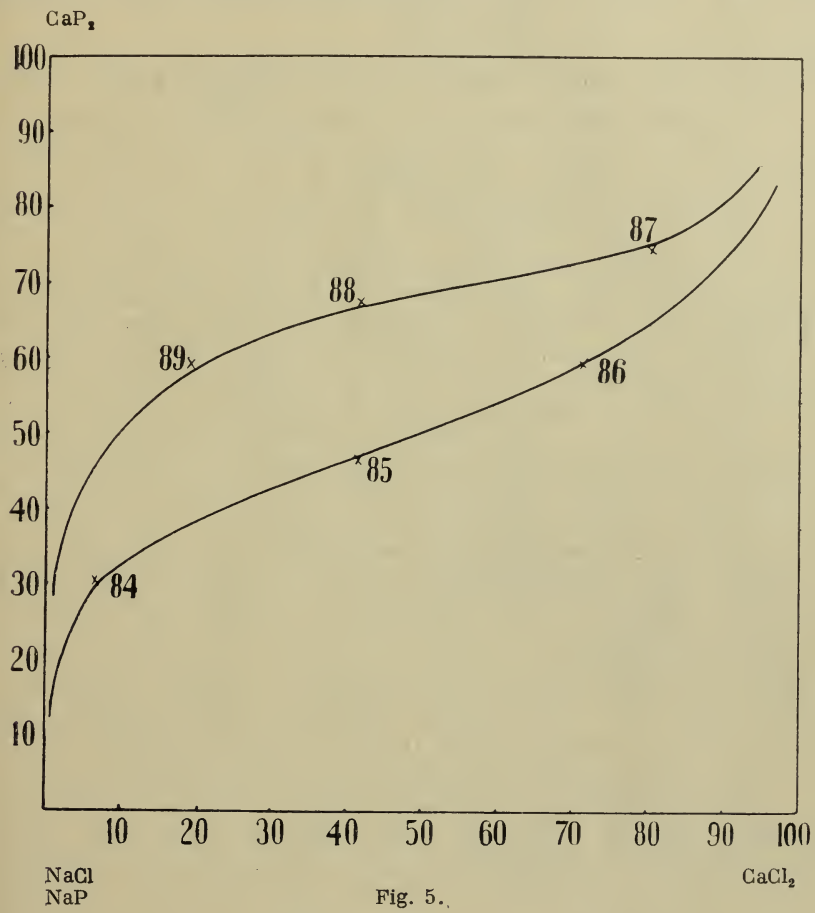

Fig. 5.

une transformation complète. Nous basant sur l'analogie avec le système traité en premier lieu, nous pouvons donc prévoir que les lignes obtenues avec la permutite à sodium et celles obtenues avec la permutite à calcium se rapprocheront petit à petit les unes des autres par transformation répétée et que la ligne d'équilibre vrai sera située à peu près à égale distance des deux courbes d'hystérèse extrêmes (voir fig. 1). Mais tout ceci à la condition que la concentration totale de la solution reste la même. Si l'on opère à des dilutions différentes, les lignes d'hystérèse et avec elles, évidemment, la ligne d'équilibre intermédiaire, se déplacent dans le même sens.

Comme il était à prévoir que tout comme dans le cas de notre

préparation fraîche de permutite, l'hystérèse ne serait levée qu'après une double transformation réitérée et qu'il n'était pas probable que cela ouvrirait de nouveaux points de vue, ces expériences n'ont provisoirement pas été poursuivies et nous avons jugé plus important de chercher à rendre compte théoriquement de l'ensemble de données déjà existantes et très remarquables.

En parlant du système permutite à sodium $\rightleftarrows$ permutite à calcium nous ne pouvons pas oublier de rappeler l'application industrielle de cette réaction à l'adoucissement de l'eau. Pour cette application la dépendance de la dilution de la solution est une circonstance avantageuse, puisqu'on a toujours affaire ici, évidemment, à des solutions très diluées, et que l'équilibre est donc fortement déplacé du côté de la permutite à calcium. Nous devons en même temps faire observer que les difficultés qui semblent se présenter dans l'application industrielle de la permutite ne peuvent pas résider dans l'existence de l'hystérèse ; celle-ci pourrait plutôt exercer une influence favorable, puisque la ligne partant de la permutite à sodium se déplace par la transformation et la régénération dans le sens de la permutite à calcium.

On pourrait faire à notre méthode de calcul et notre procédé de représentation graphique cette objection générale que l'échange dans la permutite doit être considéré comme un réaction entre ions et qu'on a donc affaire uniquement aux concentrations des ions dans les solutions, alors que nous avons uniquement tenu compte des concentrations salines déterminées par l'analyse. Il n'est pas sans intérêt d'examiner jusqu'à quel point nos résultats pourraient être influencés par cette simplification.

Ramann et Spengel [1]) ont tenu compte des degrés de dissociation des sels, en ce sens qu'ils les ont déduits de tableaux de conductibilités, comme si les sels existaient séparément dans la solution, donc en négligeant le refoulement par l'ion commun. Ce procédé ne saurait être exact ; surtout pour des rapports de concentration situés sur le côté la diminution de la dissociation du sel, présent en faible concentration, doit être importante. Voilà pourquoi il vaut mieux déterminer les degrés de dissociation des sels mixtes suivant la méthode de Mc. Gregor [2]). Cette méthode s'appuie sur les considérations suivantes.

Lorsqu'on a deux solutions séparées, p. ex. de sel marin et de chlorure d'ammonium, de concentrations telles que la concentration de l'ion chlore soit la même dans les deux, alors les degrés de dissociation de ces sels ne changeront pas par mélange, à condition que l'on puisse admettre que la loi d'action de masse est applicable dans le domaine de concentration, dans lequel les sels sont dilués par le mélange. Cette loi dit, en effet,

$$\frac{[Na^{\bullet}] \cdot [Cl']}{[NaCl]} = K$$

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **105**, 81 (1919).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 529 (1900).

Comme Cl ne varie pas par le mélange, il faut, si la loi d'action de masse est applicable, que la condition

$$\left\{\frac{[Na^{\bullet}]}{[NaCl]}\right\} = \text{constante}$$
$$Cl' = \text{const.}$$

soit satisfaite; et il en est ainsi, parce que $[Na^{\bullet}]$ et $[Na\,Cl]$ diminuent dans le même rapport. Il s'ensuit en même temps que cela ne s'applique pas à des sels du type de Na_2SO_4, puisque là le rapport

$$\left\{\frac{[Na^{\bullet}]^2}{[Na_2SO_4]}\right\}$$
$$SO_4'' = \text{const.}$$

ne reste pas constant par mélange avec un autre sulfate. Si la loi d'action de masse est applicable et si les deux sels NaCl et NH_4Cl ont la même constante de dissociation dans le domaine de concentration considéré, on peut remplacer le rapport des ions par le rapport brut des sels. Si les constantes de dissociation sont différentes, le rapport des sels doit être multiplié par le rapport des constantes de dissociation pour qu'on trouve le rapport des ions.

Suivant Mc. Gregor on peut aussi trouver les degrés de dissociation des sels très facilement au moyen d'une construction graphique. Si l'on prend un tableau de conductibilités et que l'on représente pour chaque sel la courbe dilution — concentration des ions, en portant les dilutions en ordonnées, les concentrations des ions en abscisses, on peut, par une construction, déterminer sur ces courbes deux points ayant les mêmes abscisses, qui représentent les solutions isohydriques au moyen desquelles on peut constituer le mélange. Les degrés de dissociation sont alors égaux aux produits de l'abscisse commune et des ordonnées des deux points.

Nous avons effectué ces opérations pour les divers sels et les dilutions que nous avons employées dans nos recherches.

Les écarts entre les rapports d'ions et les rapports bruts sont, dans notre mode de représentation graphique, les plus grands au milieu de la figure, donc pour des rapports de sels de 1 : 1 environ et ils diminuent graduellement vers les coins.

Les chlorures de sodium et d'ammonium sont dissociés au même degré à peu près dans les solutions diluées jusqu'à 0,2 n. environ. La différence maximum, au milieu de la figure, est environ 0,5% de la concentration totale, donc de l'ordre des erreurs d'observation.

Aux concentrations élevées, p. ex. dans les solutions à concentration totale 1 n., employées plus tard, le chlorure d'ammonium est dissocié un peu plus que le sel marin. Donc, si au lieu de porter en coordonnées les concentrations du sel on porte les concentrations des ions, tous les points se déplacent un peu vers la droite. Le plus grand déplacement, dans le voisinage de $\frac{NH_4Cl}{NaCl + NH_4Cl} \times 100 = 50$, est

environ 2,2%. Il est clair que la grandeur de l'hystérèse n'est pas influencée par ce déplacement, parce que les points correspondants des deux lignes se déplacent exactement de la même quantité.

Des chlorures de sodium et de calcium c'est le premier qui est dissocié au plus haut degré ; dans ce cas la ligne qui indique les rapports des concentrations d'ions doit donc être située à gauche de celle de la représentation graphique ; le maximum de déplacement pour la concentration totale de 0,5 n. fut évalué à 5% environ.

Si l'on veut donc comparer les situations absolues des diverses lignes, on doit tenir compte de ces corrections. Mais, comme la situation absolue dépend de la permutite qu'on a entre les mains et qu'il s'agissait pour nous de déterminer surtout les rapports mutuels au point de vue de l'hystérèse, nous avons laissé de côté les corrections relatives à la différence des degrés de concentration, d'autant plus que le nombre relativement restreint de données concernant la conductibilité de solutions salines à diverses dilutions (tables de LANDOLT—BÖRNSTEIN) ne permettait pas une construction précise des courbes d'ionisation.

Nous avons également examiné si, dans la représentation logarithmique d'après ROTHMUND et KORNFELD, les corrections pour les degrés de dissociation ont plus d'importance ; surtout que là l'échange d'ions monovalents et d'ions bivalents introduit un carré au numérateur. Nous avons, à cet effet, calculé les corrections pour nos expériences avec les permutites à sodium et à calcium en solutions 0,5 n. Les écarts de $\log \frac{C^2_{Na}}{C_{Ca}}$ sont de 0,04 à 0,05 ; dans les solutions diluées ils sont plus faibles encore, de sorte que dans ce cas là aussi ces différences peuvent être négligées sans crainte vis à vis des erreurs d'observation.

Transformation chimique de deux sels isomorphes.

La constatation de l'existence d'une hystérèse dans la transformation des permutites souleva la question de savoir si c'est uniquement dans cette transformation là que ce phénomène se présente, ou bien s'il existe aussi dans les cas d'autres cristaux mixtes. L'étude d'une série purement physique de cristaux mixtes se heurte à de grandes difficultés expérimentales. Si on laisse le cristal mixte se déposer de la solution, il peut se former aisément des couches de compositions différentes, qui ne se mettent en équilibre avec la solution que très lentement. Il pourrait en résulter une hystérèse apparente.

On peut aussi laisser tomber goutte à goutte une solution saturée de l'un des sels sur des cristaux de l'autre. S'il était possible, de cette façon, de transformer quantitativement un sel dans un autre, cela constituerait certainement un critérium de la possibilité d'application de la méthode. Mais l'inconvénient consiste en ceci que, lorsque les sels sont fortement solubles, il y a grand danger à ce que le cristal soit dissous, avant qu'il se soit produit une transformation suffisante,

alors que, pour des substances peu solubles, la vitesse de substitution devient très petite, par suite de la faible concentration des solutions. Nous avons, pour cette raison, renoncé à l'examen d'un système purement physique et nous avons cherché une couple de sels isomorphes peu solubles, qui peuvent être transformés l'un dans l'autre par une réaction chimique analogue à celle des permutites. Le choix d'une pareille paire de cristaux est très limité, parce qu'il y a un grand nombre de conditions qui doivent être satisfaites. En premier lieu ils doivent être isomorphes, ce qui suppose donc qu'on connaisse leurs propriétés cristallographiques. En second lieu ils doivent être peu solubles et en outre de même solubilité à peu près, sans quoi l'équilibre s'établirait d'un côté ; les solubilités doivent donc être connues également. Une quatrième condition, c'est qu'ils doivent pouvoir se transformer quantitativement l'un dans l'autre, et réciproquement, avec une vitesse suffisamment grande.

Nous avons examiné si le sulfate et le chromate de baryum pouvaient être utilisés pour une pareille recherche. Ces sels sont isomorphes et leurs solubilités, peu différentes, sont faibles. Nous avons préparé les deux sels en ajoutant goutte à goutte du chlorure de baryum à des solutions de sulfate et de chromate de potassium, à la température d'ébullition et en agitant vivement ; ces dernières précautions avaient pour but de prévenir autant que possible l'occlusion de chlorure de baryum. Quelques grammes de chacune des préparations furent portés sur un filtre et, à la température ordinaire, je fis tomber sur le sulfate de baryum des gouttes d'une solution de chromate de potassium et sur le chromate de baryum des gouttes de sulfate de potassium. Mais je constatai bientôt qu'à basse tempéture la réaction est trop lente pour une application pratique. Voilà pourquoi les précipités furent traités par les solutions à la tempépérature d'ébullition et sous forte agitation. De temps en temps on filtra et la solution fut renouvelée. Bien que ce traitement fût poursuivi tous les jours pendant deux semaines, la réaction n'était pas encore terminée au bout de ce temps. On s'en apercevait immédiatement au fait que la solution fraîche de sulfate de potassium se colorait en jaune par de petites quantités de chromate ; d'ailleurs, la matière solide elle-même n'était pas blanche, mais jaune clair. Inversement, le précipité qui devait être transformé quantitativement en chromate de baryum contenait encore du sulfate de baryum. Une partie importante avait bien été transformée, mais le noyau central des cristaux échappe pratiquement à la réaction.

Il restait encore la possibilité qu'un cristal mixte de sulfate de baryum et de chromate de baryum, précipité directement de la solution, et contenant donc des molécules des deux espèces jusqu'à l'intérieur, serait plus facilement attaquable. Pour en faire l'épreuve j'ai fait une préparation en faisant tomber des gouttes de chlorure de baryum dans une solution contenant des quantités à peu près équivalentes de sulfate de potassium et de chromate de potassium. Le cristal mixte ainsi obtenu fut traité comme ci-dessus avec les

solutions à la température d'ébullition. Mais même ainsi je n'ai pu obtenir de produits purs. Il a donc fallu abandonner les essais avec ce système. Mais, si l'on pouvait en trouver un autre dont la transformation quantitative est possible, un examen de ce système serait certainement utile au développement de nos connaissances concernant les cristaux mixtes.

Partie théorique.

Déjà longtemps avant la découverte des permutites par Gans on étudia des réactions d'échange analogues dans le terreau des champs et dans les zéolithes naturels ; mais ces recherches n'ont pas donné beaucoup de résultats positifs. Pour le résumé de cette bibliographie ancienne nous pouvons renvoyer à l'aperçu détaillé donné dans un des mémoires de Rothmund et Kornfeld [1]). Gans, en fondant ensemble du kaolin, du quartz et de la soude, réussit à obtenir un produit convenant beaucoup mieux à un examen systématique [2]). La permutite a sur les zéolithes naturels cet avantage que le sodium y est quantitativement remplaçable par d'autres métaux et qu'elle a une grande vitesse de réaction. Le rapport $Na_2O : Al_2O_3$ est toujours environ 1 : 1, ce qui prouve que c'est une combinaison chimique.

Gans a essayé d'appliquer aux équilibres des permutites la loi d'action de masse, en considérant tout le système permutite + solution saline comme une seule phase homogène. L'inexactitude de cette conception à déjà été suffisamment mise en lumière par Rothmund et Kornfeld. Si Gans, malgré l'inexactitude de son point de départ théorique, trouve néanmoins que pour de faibles concentrations dans la substance solide sa formule est vérifiée par l'expérience, cela doit s'expliquer comme suit.

Considérons la réaction

$$\text{permutite à sodium} + NH_4^{\bullet} \rightleftarrows \text{permutite à ammonium} + Na^{\bullet}$$

Si l'on représente avec Gans par

x le nombre de millimols transformés

m le nombre de grammes de permutite

n le nombre de milliéquivalents transformables au maximum dans 1 gr. de permutite

g le nombre de millimols NH_4 primitivement présents dans la solution

V le volume de la solution.

les concentrations d'équilibre sont, tout le système étant considéré comme homogène :

$$C_{NH_4P} = \frac{x}{V}$$

$$C_{NaP} = \frac{nm - x}{V}$$

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **103**, 160 (1918).

[2]) Jahrb. d. Kgl. preuss. geol. Landesanst. **26**, 179 (1905) ; **27**, 63 (1906).

$$C_{NH_4Cl} = \frac{g-x}{V}$$

$$C_{NaCl} = \frac{x}{V}$$

On trouve donc, d'après la loi d'action de masse

$$\frac{x^2}{(nm-x)\,(g-x)} = K$$

L'accord avec l'expérience n'était satisfaisant que dans les cas où la quantité de chlorure d'ammonium ajoutée était faible, donc lorsque x était petit par rapport à nm.

Des recherches plus récentes, qui furent pleinement confirmées par nos propres observations, apprirent que la permutite partiellement transformée doit être considérée comme une solution solide des deux permutites. Or, si x est petit par rapport à nm, cela veut dire que nous avons une solution diluée de permutite à ammonium dans de la permutite à sodium et alors se pose la question de savoir si la loi de partage de NERNST est applicable. Que la loi de partage s'applique aussi à des cristaux mixtes, cela a été confirmé par une étude récente de MEYER [1]). Il est clair que dans ce cas spécial il n'existera pas d'équilibre de partage, dans lequel l'ammonium se distribue entre les solvants, la permutite à sodium et l'eau.

Il en résulterait :

$$(NH_4P)_S = K[NH_4^{\bullet}]_L.$$

Mais les circonstances sont plus compliquées, parce qu'il y a un des solvants, la permutite, qui entre en réaction et introduit dans la solution un nouvel ion, dont la concentration a évidemment son influence. On peut indiquer comme suit l'état dans le système. En premier lieu la permutite à ammonium, dans le cas où la phase solide est elle-même une solution diluée, se partagera entre les deux solvants : eau et permutite à sodium, conformément à la loi

$$\frac{[NH_4P]_L}{[NH_4P]_S} = K_1$$

Ensuite, la permutite à ammonium sera dissociée dans la solution aqueuse et devra satisfaire à l'équation

$$\frac{[NH_4P]_L}{[NH_4^{\bullet}]\,.\,[P']} = K_2$$

La solubilité de la permutite à sodium dans l'eau peut être considérée comme constante dans ce cas, de sorte qu'il faut encore que la condition suivante soit satisfaite

$$[Na^{\bullet}]\,.\,[P'] = K_3.$$

---

[1]) SMITS, Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **29**, 319. (1920).

Si l'on élimine $[NH_4P]_L$ et $[P']$ entre ces relations, il vient :

$$[NH_4P]_S = K_4 \frac{[NH_4^{\bullet}]}{[Na^{\bullet}]}$$

Or, considérons encore un moment la formule de GANS ; elle peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{x}{nm-x} = K \frac{g-x}{x},$$

ou bien, comme x est petit par rapport à nm, nous pouvons écrire par approximation :

$$\frac{x}{nm} = K \frac{g-x}{x}$$

Cette équation est la même que la forme particulière de loi de partage que nous venons de trouver et c'est là la raison pour laquelle GANS, malgré que théoriquement sa formule soit inexacte, trouve néanmoins un accord expérimental dans le domaine des faibles concentrations. Il donne d'ailleurs une autre formule encore, qui s'accorde aussi avec les données expérimentales, et semble être en contradiction avec la première. GANS ne donne pas la déduction de cette formule, qui s'écrit :

$$\frac{\frac{x}{m}}{\frac{g-x}{g}} = K'$$

Mettons-la sous une forme plus intuitive :

$$\frac{x}{m} = K' \frac{[NH_4^{\bullet}]}{[NH_4^{\bullet}] + [Na^{\bullet}]}.$$

Si la concentration de l'ammonium dans la phase solide est faible, la concentration de l'ion ammonium dans la solution sera, en général, petite par rapport à la concentration de l'ion sodium. Nous pouvons alors, en première approximation, écrire l'équation sous la forme :

$$\frac{x}{m} = K' \frac{[NH_4^{\bullet}]}{[Na^{\bullet}]}$$

de sorte que nous voyons de nouveau apparaître la loi de partage.

WIEGNER [1]) considère la réaction d'échange comme une adsorption, dans laquelle, pour des raisons d'électrostatique, la permutite introduit en solution une quantité équivalente d'un autre ion. Cette conception se base en tout premier lieu sur le fait que les résultats des

---

[1]) Journ. f. Landw. **60**, 111 et 197 (1912) ; **61**, 11 (1913).

recherches expérimentales peuvent être bien rendues par ce qu'on appelle l'isotherme d'adsorption de FREUNDLICH :

$$\frac{x}{m} = \alpha c^{1/\beta}.$$

Je dois faire observer que la formule d'adsorption est une expression purement empirique, qui représente un phénomène déterminé sans rendre compte de sa nature. C'est toutefois renverser une thèse d'une façon qui n'est pas permise que de conclure du fait qu'un phénomène satisfait à cette formule que ce doit être un phénomène d'adsorption.

Pour les autres arguments qui plaident en défaveur des idées de WIEGNER, nous pouvons renvoyer à la critique développée de ROTHMUND et KORNFELD.

WIEGNER donne encore une autre relation, qui est satisfaite lorsque les concentrations initiales de chlorure d'ammonium sont les mêmes, mais que les quantités de permutite sont différentes. Cette relation est :

$$\frac{\frac{x}{m}}{\frac{g-x}{V}} = \text{constante},$$

où V = volume du liquide.

Par une petite transformation cette expression passe dans la deuxième formule de GANS et est donc à proprement parler une autre traduction de la loi de partage. On peut la mettre sous la forme :

$$\frac{\frac{x}{m}}{\frac{g-x}{g} \cdot \frac{g}{V}} = C$$

A concentration initiale égale $\frac{g}{V}$ est constant, de sorte que l'expression devient

$$\frac{\frac{x}{m}}{\frac{g-x}{g}} = C',$$

c'est à dire la deuxième formule de GANS.

Les idées de HISSINK[1]) constituent une transition entre celles de WIEGNER et la théorie de ROTHMUND et KORNFELD, dont nous allons

---

[1]) Versl. Rijkslandb.-Proefst. 1909 ; Landw. Vers.-Stat. **81**, 377 (1913).

parler. D'après ces idées la réaction d'échange ne doit pas être considérée comme une *adsorption*, mais comme une *absorption*, qui peut toutefois être représentée par la formule ordinaire de l'adsorption. HISSINK considère les permutites comme des composés dits d'absorption (une expression introduite par VAN BEMMELEN). Mais ces composés d'absorption ne diffèrent pas essentiellement, à mon avis, des solutions solides qui se présentent suivant ROTHMUND et KORNFELD.

HISSINK a d'ailleurs redressé l'erreur, très fréquente dans la bibliographie, d'après laquelle l'orde succession de la force de combinaison des divers ions dans le terreau des champs et, par analogie, dans la permutite, serait NH_4, K, Mg, Na et Ca, dans l'ordre décroissant [1]). Mais il me semble que même pour la comparaison de deux ions cela n'a, dans la plupart des cas, aucun sens que de parler d'une préférence. Si l'on considère nos représentations graphiques et celles de RAMANN et SPENGEL [2]), on voit que presque toutes nos lignes ont une forme en S plus ou moins prononcée, dont l'une des parties est située au-dessus de la diagonale, l'autre au-dessous ; en d'autres termes, la force avec laquelle l'un des ions est retenu dans la permutite, comparée à celle de l'autre ion, dépend de la concentration dans la phase solide. On peut dire qu'en général il y a une préférence pour l'ion présent en faible concentration.

Ce ne sont que les publications de ROTHMUND et KORNFELD datant de ces dernières années, qui ont rendu claire la théorie de la réaction d'échange.

Le point de départ de leurs considérations est le fait expérimental, établi par tous les auteurs, que la composition de la phase solide varie d'une façon continue avec celle de la solution. Quelques cas d'exception, que ROTHMUND et KORNFELD pensent avoir trouvés, seront provisoirement laissés de côté. En se servant de la règle des phases ils montrent que la permutite doit être envisagée comme une seule phase. Elle doit donc être considérée comme une solution solide des deux permutites. L'équation représentant une double transformation, comme

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + Na_2SO_4,$$

laquelle est encore une fois citée, ne s'applique donc pas, parce qu'il y a dans ce cas deux phases solides qui, à température déterminée, ne peuvent être en équilibre l'une avec l'autre que pour un seul rapport de concentrations dans la solution.

Tout comme GANS et WIEGNER, ROTHMUND et KORNFELD ont essayé d'exprimer par une formule mathématique les résultats de leurs expériences. En considérant les quantités de travail transformées dans un cycle réversible ils arrivent, pour l'échange de cations de même valence, au résultat suivant

$$C' = \varphi \left(\frac{C_1}{C_2}\right)$$

---

[1]) Chem. Weekbl. 1919, 1128.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **105**, 81 (1919).

où C′ représente la concentration de l'un des métaux ou le rapport de concentration des deux dans la permutite, C_1 et C_2 étant les concentrations d'équilibre des deux métaux dans la solution. Pour l'échange d'un métal monovalent et d'un métal bivalent cette formule prend la forme

$$C' = \varphi_1 \left(\frac{C_1^2}{C_2}\right),$$

où C_1 est la concentration de l'ion monovalent, C_2 celle de l'ion bivalent dans la solution. Pour la fonction inconnue φ ils prennent une formule exponentielle empirique, de sorte que d'après eux la formule générale des équilibres des permutites est

$$\left(\frac{x}{n-x}\right)^p = K\left(\frac{a-x}{b+x}\right)$$

où x = nombre d'équivalents transformés,
n = nombre d'équivalents transformables présents en tout dans la permutite,
a = nombre d'équivalents dissous du métal qui n'existe pas dans la permutite
b = nombre d'équivalents dissous du métal de la permutite.

Si l'on met cette formule sous une forme logarithmique, la représentation graphique avec $\frac{x}{n-x}$ comme ordonnées et $\frac{a-x}{b+x}$ comme abscisses doit fournir une ligne droite.

Les états finaux obtenus par Rothmund et Kornfeld peuvent être représentés par cette expression dans la grande majorité des cas.

Nous devons faire observer que cette formule contient un certain nombre d'éléments empiriques et ne saurait donc être déduite rigoureusement de la théorie, ce qui est bien le cas pour les équations générales de l'échange d'ions monovalents :

$$C = \varphi\left(\frac{C_1}{C_2}\right)$$

et pour la réaction entre un ion monovalent et un bivalent :

$$C = \varphi_1\left(\frac{C_1^2}{C_2}\right)$$

On peut établir théoriquement que dans le premier cas, *à composition donnée de la substance solide,*

$$\frac{C_1}{C_2} = \text{constante},$$

c. à d. que l'équilibre est indépendant de la dilution, et dans le second cas qu'à composition constante de la permutite on a

$$\frac{C_1^2}{C_2} = \text{constante}.$$

Cela se démontre beaucoup plus simplement qu'au moyen d'une transformation en cycle, en partant du théorème de thermodynamique qui dit que dans l'état d'équilibre les potentiels thermodynamiques d'un constituant sont les mêmes dans les diverses phases.

Si nous supposons que la phase solide est un cristal mixte des deux permutites AP et BP, en équilibre avec une solution qui contient les composés AP et BP non dissociés et les ions monovalents $A^{\bullet}$, $B^{\bullet}$ et P', les conditions d'équilibre de ce système sont :

$$\mu_{AP\ sol.} = \mu_{AP\ liqu.} = \mu_{A^{\bullet}} + \mu_{P'}$$

$$\mu_{BP\ sol.} = \mu_{BP\ liqu.} = \mu_{B^{\bullet}} + \mu_{P'}$$

En éliminant $\mu_{P'}$ de ces équations on obtient :

$$\mu_{AP\ sol.} - \mu_{BP\ sol.} = \mu_{A^{\bullet}} - \mu_{B^{\bullet}} \qquad (1)$$

Mais, si les solutions sont diluées, on a : [1])

$$\mu_{A^{\bullet}} = \mu'_{A^{\bullet}} + RT \ln C_{A^{\bullet}}$$

$$\mu_{B^{\bullet}} = \mu'_{B^{\bullet}} + RT \ln C_{B^{\bullet}}$$

où μ' est une fonction indépendante de la concentration, mais dépendante de la température. Or, si la composition de la phase solide est constante, on a :

$$\mu_{AP\ sol.} - \mu_{BP\ sol.} = \text{constante.}$$

Mais alors on a aussi, d'après (1),

$$\mu_{A^{\bullet}} - \mu_{B^{\bullet}} = \text{constante}$$

ou

$$\mu'_{A^{\bullet}} - \mu'_{B^{\bullet}} + RT \ln \frac{C_{A^{\bullet}}}{C_{B^{\bullet}}} = \text{constante,}$$

d'où résulte de nouveau

$$\frac{C_{A^{\bullet}}}{C_{B^{\bullet}}} = \text{constante.}$$

Cela veut donc dire qu'étant données la température et les concentrations dans la phase solide l'équilibre est indépendant du degré de dilution. Il n'y a pas moyen d'établir théoriquement d'autres relations, parce qu'en général nous avons affaire, dans la phase solide, à des solutions concentrées et que par conséquent les lois des solutions diluées ne sont pas applicables.

Pour le cas où l'ion A est monovalent et l'ion B bivalent, on peut déduire de la même façon :

$$\mu_{AP\ sol.} = \mu_{AP\ liqu.} = \mu_{A^{\bullet}} + \mu_{P'}$$

$$\mu_{BP_2\ sol.} = \mu_{BP_2\ liqu.} = \mu_{B^{\bullet\bullet}} + 2\,\mu_{P'}$$

---

[1]) VAN DER WAALS—KOHNSTAMM, Lehrb. d. Thermodynamik II, 72.

d'où il suit :

$$2\,\mu_{AP\ sol.} - \mu_{BP_2\ sol.} = 2\,\mu_{A^{\bullet}} - \mu_{B^{\bullet\bullet}}$$

A concentration donnée dans la phase solide on a :

$$2\,\mu_{A^{\bullet}} - \mu_{B^{\bullet\bullet}} = \text{constante}$$

$$2\,\mu'_{A^{\bullet}} - \mu'_{B^{\bullet\bullet}} + RT \ln \frac{C^2_{A^{\bullet}}}{C_{B^{\bullet\bullet}}} = \text{constante}$$

ou bien

$$\frac{C^2_{A^{\bullet}}}{C_{B^{\bullet\bullet}}} = \text{constante.}$$

Pour une concentration donnée dans la phase solide l'équilibre dépend donc bien de la dilution de la solution, mais de telle façon que les conditions ci-dessus sont satisfaites. Dans un cas particulier seulement on peut deduire une relation théorique entre la composition de la permutite et celle de la solution, notamment dans le cas où la concentration de l'une des deux permutites est très faible, de sorte que celle-ci constitue une solution diluée dans l'autre permutite, faisant fonction de solvant.

Supposons que AP forme une solution diluée dans BP (A et B sont des ions monovalents) ; alors

$$\mu_{AP\ sol.} = \mu'_{AP\ sol.} + RT \ln C_{AP\ sol.}$$

Il résulte alors de (1) que

$$\mu'_{AP\ sol.} + RT \ln C_{AP\ sol.} - \mu_{BP\ sol.} = \mu'_{A^{\bullet}} - \mu'_{B^{\bullet}} + RT \ln \frac{C_{A^{\bullet}}}{C_{B^{\bullet}}}.$$

Comme BP est considéré comme solvant, on peut regarder $\mu_{BP\ sol.}$ comme constant. Les fonctions μ' sont indépendantes des concentrations ; elles sont donc également constantes à température donnée. Si nous réunissons toutes ces constantes en une seule, la relation devient :

$$RT \ln C_{AP\ sol.} = RT \ln \frac{C_{A^{\bullet}}}{C_{B^{\bullet}}} + RT \ln K$$

ou

$$C_{AP\ sol.} = K \frac{C_{A^{\bullet}}}{C_{B^{\bullet}}}$$

Nous retombons par cette voie sur la relation que nous avons déduite plus haut de la loi de partage.

Pour l'échange d'ions monovalents et bivalents on trouve, d'une manière semblable, BP étant le solvant :

$$C_{AP\ sol.} = K' \sqrt{\frac{C^2_{A^{\bullet}}}{C_{B^{\bullet\bullet}}}}$$

et, dans le cas où BP_2 est une solution diluée dans AP

$$C_{BP_2\,sol.} = K'' \frac{C_{B^{\bullet\bullet}}}{C^2_{A^{\bullet}}}.$$

Rothmund et Kornfeld accordent eux-mêmes que leur formule est empirique. Aussi est-il assez étonnant de voir que dans un cas

où la formule n'est pas d'accord avec l'expérience il croient pouvoir conclure de ce fait une démixtion dans l'état solide. Tel serait donc le cas dans l'échange entre le sodium et le thallium et entre le sodium et le calcium. La représentation graphique donne dans ce cas deux lignes droites qui font entre elles un certain angle et fournissent donc deux exponents différents et des constantes différentes. Mais du fait que les deux lignes n'ont pas la même inclinaison on ne peut pas conclure sans plus à l'existence d'un domaine de démixtion. Il faudrait pour cela montrer par voie directe que les lignes sont reliées par une portion verticale, ainsi que le représente la fig. 6. Le caractère du domaine de démixtion c'est que, lorsque l'état final est atteint, l'addition d'une petite quantité de l'une des deux permutites ne modifie pas la solution. Or, cela n'a pas été montré par Rothmund et Kornfeld.

Dans le système sodium-thallium le domaine de démixtion devrait être très resserré; les limites ne pourraient correspondre qu'à des compositions fort peu différentes.

Si l'on exprime la teneur en thallium de la permutite en pourcents de la quantité totale de métal transformable, on constate que les

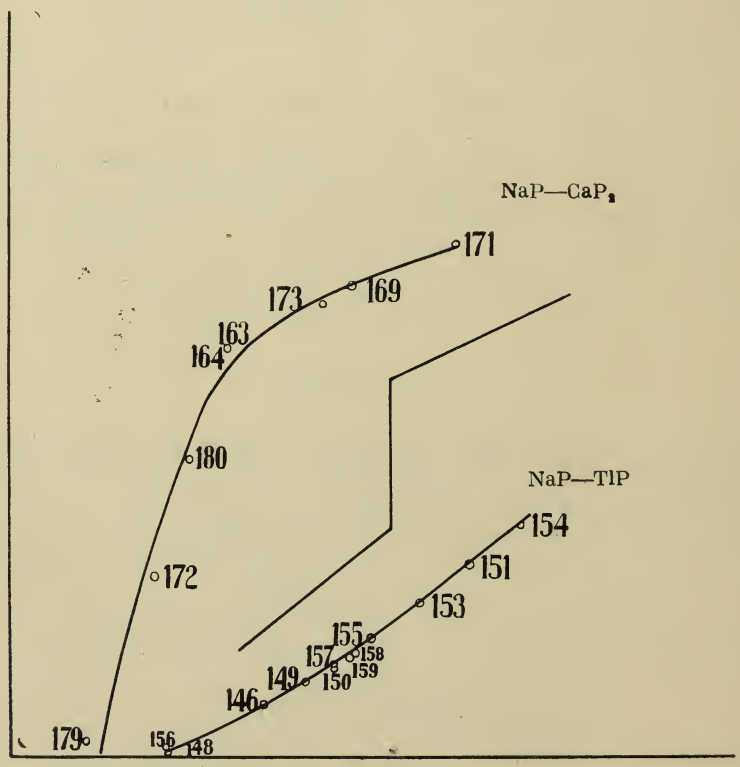

Fig. 6.

observations de ROTHMUND et KORNFELD entre lesquelles le domaine de démixtion devrait être situé correspondent à des teneurs de 75,2% et 73,8% (points 159 et 158). Aussi ne serait-il pas difficile, au lieu de relier les points par deux droites, de faire passer par eux une courbe continue dont les écarts seraient inférieurs aux erreurs d'analyse. Pour la transformation permutite à sodium $\rightleftharpoons$ permutite à calcium la démixtion devrait être comprise entre deux points, dont les phases solides auraient réellement des compositions notablement différentes (points 163, 164 et 180). Mais en aucun cas ces points ne peuvent constituer les limites du domaine de démixtion, puisque les compositions des solutions (abscisses) sont également différentes. Dans la fig. 6 les points de ROTHMUND et KORNFELD ont été reliés par des courbes continues, qui s'accordent bien avec les observations.

Dans nos observations, ni dans celles de RAMANN et SPENGEL [1]), qui se rapportent au même système, il n'y a pas d'indication d'une démixtion. Nous avons fait des calculs sur nos propres observations concernant la permutite sodium—calcium pour pouvoir faire la représentation logarithmique suivant ROTHMUND et KORNFELD (tableau 5). La

TABLEAU 5.

Transformation permutite à sodium $\rightleftharpoons$ permutite à calcium; permutite industrielle.

c = équ./cm³

No.	Permutite. $\log \frac{C_{Na}^2}{C_{\frac{1}{2}Ca}} + 3$	Solution. $\log \frac{C_{NaCl}^2}{C_{\frac{1}{2}CaCl_2}} + 7$
72	3.154	4.102
73	2.921	3.596
74	2.633	3.170
75	2.466	2.635
76	1.972	2.350
77	2.208	2.971
78	2.480	3.481
79	2.725	4.019
80	3.270	4.535
81	2.937	3.764
82	2.631	3.304
83	2.198	2.238
84	3.205	4.075
85	2.779	2.918
86	2.417	2.116
87	1.892	1.726
88	2.185	2.872
89	2.449	3.449

[1]) Si l'on fait des calculs sur les valeurs de RAMANN et SPENGEL, qui s'étendent entre des limites de concentration plus étendues, on constate qu'il se présente aussi une ligne en S dans la représentation logarithmique (cette ligne n'a pas été dessinée dans la figure); de petites portions de cette ligne peuvent être considérées comme approximativement droites, comme c'est le cas pour nos lignes.

représentation graphique correspondante (fig. 7) montre que les lignes présentent une faible courbure, en d'autres termes qu'elles ne satisfont

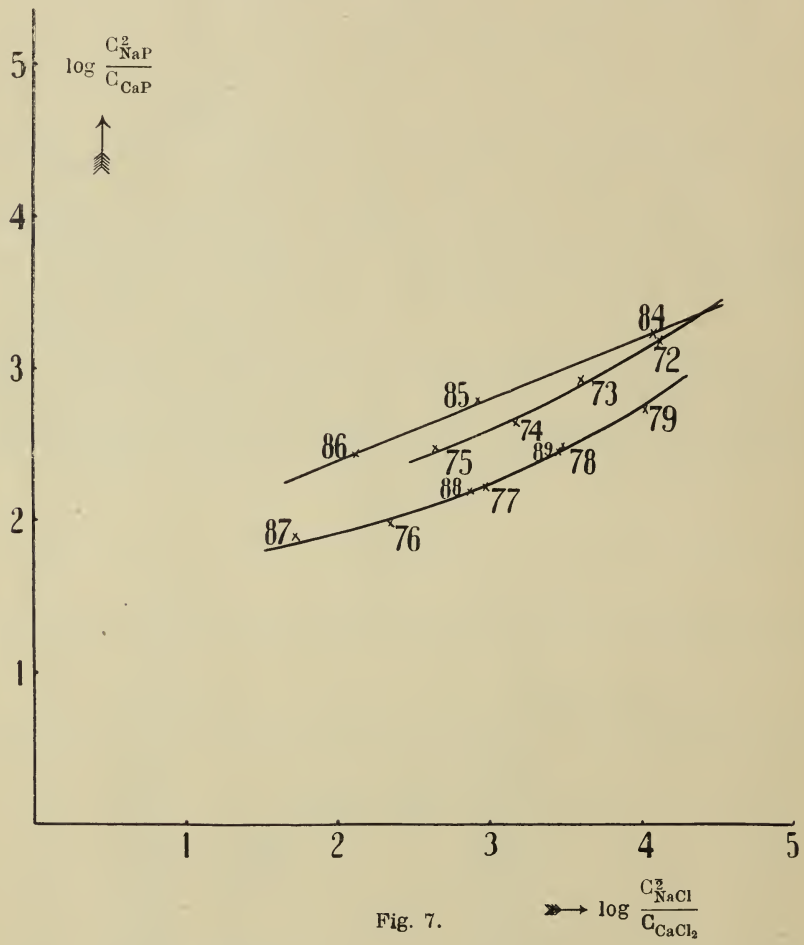

Fig. 7.

pas à la formule de Rothmund et Kornfeld, mais que pour le reste elles ont une allure parfaitement régulière.

Une autre raison pour laquelle nous ne voyons pas dans l'écart de cette formule simplement l'existence d'une démixtion, c'est la précision de la méthode d'analyse, mais surtout le mode de représentation graphique. Prenons par exemple le point 180, qui est voisin de la limite du domaine de démixtion supposé par Rothmund et Kornfeld. On a ajouté ici 10,762 milliéqu. de calcium. Après agitation l'analyse a donné 10,018 milliéqu., d'où résulte, par soustraction, que 0,744 milliéqu. ont été transformés en 0,2 gr. de permutite, soit 0,372 par 0,1 gr. ($= x$). Si l'on admet que l'erreur d'analyse ne dépasse pas 1 : 1000, ce qui est très favorable, cette erreur est de 0,01

milliéqu. Comme ordonnées on a pris les valeurs de $\log \frac{(n-x)^2}{nx} + 3$, où $n = 0{,}451$. Pour le point 180 on trouve ainsi

$$\log \frac{(0{,}079 \pm 0{,}010)^2}{0{,}451\ (0{,}372 \mp 0{,}010)} + 3,$$

ce qui donne comme valeur la plus élevée 1,686 et comme valeur la plus basse 1,441 (valeur exacte = 1,571). Une erreur de 1 : 1000 donne donc déjà un écart très notable dans leur représentation graphique. Pour des rapports moléculaires voisins de 1 : 1 ces écarts sont très faibles, mais ils augmentent très rapidement des deux côtés de la ligne. Les mêmes considérations s'appliquent évidemment aussi à la précision des abscisses pour des rapports situés d'un côté. Nous arrivons donc à cette conclusion que dans les limites des erreurs d'analyse les écarts peuvent déjà être si considérables que les lignes droites de Rothmund et Kornfeld peuvent être considérées tout aussi bien comme des parties faiblement courbées d'une courbe et que la formule déjà plus d'une fois mentionnée ne se vérifie que lorsqu'on considère séparément des domaines relativement restreints.

Quant à l'influence des concentrations absolues, à ce sujet il y a contradiction entre les observations de Rothmund et Kornfeld et celles de Ramann et Spengel. D'après les premiers auteurs la concentration de l'ion monovalent figure au carré dans la formule pour l'échange entre les ions monovalents et bivalents. Or, Ramann et Spengel trouvent que par dilution il se produit qualitativement des écarts en ce sens, mais quantitativement ces écarts sont beaucoup plus faibles que le voudrait la formule.

Nos propres expériences ont montré qu'à ce point de vue encore la permutite se comporte de façon très capricieuse. Il résulte de la fig. 7 que la ligne partant de la permutite à calcium répond en effet, dans le domaine considéré, approximativement à la formule de Rothmund et Kornfeld ; les lignes déterminés pour des dilutions différentes (points 76 à 79 et 87 à 89) coïncident notamment. Mais il n'en est plus ainsi pour les lignes partant de la permutite à sodium ; là l'influence de la concentration est plus faible que la formule le ferait prévoir. L'existence de pareils écarts est d'ailleurs toute naturelle, puisque nous n'avons pas affaire ici à des équilibres et que nous ne pouvons donc pas appliquer tout simplement les lois déduites de la thermodynamique. La cause des contradictions dans les diverses communications doit probablement être cherchée dans de pareilles irrégularités.

Je désire soumettre encore le phénomène de l'hystérèse à un examen plus approfondi. Ce qu'il y a de plus frappant, c'est que, malgré que la littérature soit riche en publications sur les permutites, on n'y trouve rien de positif à ce sujet, à part les recherches de Pratalongo, déjà citées incidemment, faites avec des produits obtenus par voie

humide. Mais à divers points de vue ces dernières substances se distinguent des permutites : le rapport des quantités d'oxyde de sodium et d'aluminium n'y est pas 1, mais variable, de la silice et de l'aluminium peuvent passer en solution et nous pouvons nous attendre à des complications, comme des adsorptions etc.

Une vague indication de phénomènes d'hystérèse se trouve aussi chez SCHNEIDERHÖHN [1]), qui a classé systématiquement le travail de LEMBERG. Si l'on traite notamment divers silicates alumineux avec des solutions salines à haute température et sous haute pression, on obtient des produits qui ont des propriétés de zéolithes. On constata toutefois que les substances qui se forment pour la première fois échangent les bases beaucoup plus lentement que les produits secondaires et tertiaires, qui se forment par transformation des produits primaires au moyen de solutions salines.

Il est difficile d'admettre que dans nos expériences nous ayons affaire par hasard à un cas exceptionnel, puisque nous avons observé de faux équilibres dans trois permutites différentes et dans deux réactions d'échange.

On rencontre dans la bibliographie quelques communications qui semblent être en contradiction avec nos observations. ROTHMUND et KORNFELD décrivent notamment une épreuve qui doit servir à montrer que ce sont de vrais équilibres [2]), notamment dans le système permutite à sodium — permutite à argent. Des quantités égales de permutite à sodium furent agitées une première fois avec un mélange de solutions de nitrate de sodium et de nitrate d'argent, une autre fois d'abord avec la même quantité de solution de nitrate d'argent, après quoi on ajouta le nitrate de sodium. Les deux essais donnèrent le même état final. Mais ce résultat est compréhensible car :

1°. La ligne relative au système permutite à sodium-permutite à argent est placée d'une façon extraordinaire d'un seul côté, notamment du côté de la permutite à argent, ce qui apparaît immédiatement dans notre procédé de représentation graphique. Par là la ligne partant de la permutite à argent ne peut, même dans le cas le plus défavorable, pas s'écarter considérablement de la permutite à sodium.

2°. Les expériences se rapportent à la partie très unie de la courbe, où la variation de composition de la phase solide est donc très faible et où l'hystérèse ne peut, par conséquent, se manifester que faiblement.

3°. Dans la deuxième épreuve la transformation de la permutite à sodium en permutite à argent était seulement un peu plus avancée, mais pas complète.

Dans une autre épreuve les auteurs partirent effectivement de permutite à argent pure. Malheureusement les rapports ont été ici plus défavorables encore à la découverte de l'hystérèse. Sur les 0,326 milliéquivalents présents il y avait notamment 0,128 milliéquivalents d'argent ou 39,3%. Dans leurs expériences avec la permutite à sodium

---

[1]) Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1913, 349.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **103**, 150 (1918).

les auteurs trouvèrent (n°. 49) qu'à 39,7% d'argent dans la phase solide correspond une concentration relative de 0,4% de l'argent dans la solution. Dans notre mode de représentation les deux lignes sont donc tout proches de l'axe des y; l'écart produit par l'hystérèse pouvant atteindre au plus quelques dixièmes de pourcent, il reste donc dans les limites des erreurs d'observation, surtout pour les analyses indirectes.

Dans leurs expériences concernant la transformation de permutite à sodium en permutite à calcium RAMANN et SPENGEL sont partis de permutite à ammonium, sur laquelle ils laissaient tomber goutte à goutte des solutions, contenant des ions de sodium et calcium en diverses proportions [1]). Mais dans deux de leurs essais (60 et 61) ils partirent de permutite à sodium et trouvèrent un bon accord avec les observations précédentes.

Il est clair que dans ces expériences l'hystérèse ne doit pas nécessairement se manifester, puisqu'on a affaire, dans la façon d'opérer indiquée, aux vitesses avec lesquelles la permutite à ammonium passe dans les deux nouvelles permutites et à l'établissement de l'équilibre entre le mélange ainsi obtenu et la solution. Si la vitesse de transformation de la permutite à ammonium en permutite à sodium est p. ex. grande par rapport à la formation de permutite à calcium, il commence par se former primairement surtout de la permutite à sodium, qui va réagir ensuite avec la solution. Par là l'accord avec les points 60 et 61 serait logiquement expliqué.

Dans la partie expérimentale nous avons déjà attiré l'attention sur le point, à écart particulièrement grand, obtenu par ROTHMUND et KORNFELD avec la permutite à calcium. Ces auteurs essaient d'expliquer ce grand écart en admettant qu'il se produit un fort retard dans la transformation de l'une des espèces de cristaux mixtes dans l'autre. A notre avis cet écart n'a aucun rapport avec un domaine de démixtion, mais est une conséquence du phénomène d'hystérèse, probablement très général dans les permutites. Ici l'hystérèse est encore plus forte que celle que nous avons constatée nous-même dans ce système. Cela tiendra sans doute au fait que les divers échantillons de permutite ont des propriétés fort individuelles, en rapport peut-être avec les proportions variables de silice et d'eau, le mode de préparation, l'âge etc. Par là les valeurs numériques obtenues par divers auteurs pour les états finaux ne sont pas les mêmes, bien que la transformation ait lieu dans le même sens, de sorte que l'hystérèse ne saurait être la cause des écarts. On peut cependant prévoir que, malgré les différences quantitatives, les phénomènes présenteront une grande similitude au point de vue qualitatif.

Considérations théoriques concernant l'hystérèse.

Là où, dans les chapitres précédents, il était question des faux équilibres qui se manifestent dans les permutites, nous avons toujours

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **105**, 81 (1919).

qualifié ces phénomènes d'„hystérèse chimique", à cause de l'analogie qu'ils présentent à première vue avec l'hystérèse magnétique en physique ; il semble qu'une influence résiduelle des anciens états se fasse sentir sur les nouveaux. La forme extérieure des lignes de la permutite, leur forme en S, correspond aussi à celle de l'hystérèse magnétique ; mais nous ne voulons pas prétendre par là qu'il existe quelque rapport entre les deux phénomènes. Nous ne nous sommes pas encore prononcé au sujet de l'essence de cette hystérèse chimique. Nous allons maintenant tâcher de donner de cette hystérèse, sinon une théorie satisfaisante à tous les points de vue, du moins une explication plausible. Lorsque l'hystérèse se manifesta dans nos premières expériences, l'idée qui se présentait la première à l'esprit, c'est qu'il devait rester dans le grain de permutite correspondant à la ligne inférieure un noyau de permutite à sodium non encore transformé, alors que l'enveloppe était réellement en équilibre avec la solution ; par là la teneur brute en ammonium trouvée serait trop basse. Par contre, dans la transformation de la permutite à ammonium, il resterait un noyau de cette dernière, ce qui ferait trouver des valeurs trop élevées [1]). Cette possibilité existait, parce que nous agitions la permutite, dans les premiers essais, avec des solutions d'une concentration totale d'environ 0,2 n., alors que les transformations totales se produisaient par aspersion au moyen de solutions 2 n. environ. Voilà pourquoi les lignes furent déterminées, dans nos derniers essais, avec des solutions ayant la même concentration totale que celles avec lesquelles les transformations totales furent obtenues. Mais cela n'eut pas la moindre influence sur l'hystérèse. Nous avions constaté, d'ailleurs, que pratiquement tout l'alcali présent dans la permutite existe sous forme transformable ; les deux permutites peuvent être transformées quantitativement l'une dans l'autre, de sorte que l'existence de noyaux inactifs est exclue.

Il semble cependant y avoir des cas, où une transformation quantitative des permutites est impossible. D'après des communications de Ramann et de ses collaborateurs [2]) cela se présente dans la transformation des permutites à ammonium ou à potassium en permutite à calcium et très fortement dans la transformation en permutite à magnésium. Mais dans cette dernière se manifestent des phénomènes accessoires, par lesquels entrent en solution aussi bien des bases comme l'aluminium que de la silice ; la comparaison avec d'autres transformations n'est donc pas permise ici [3]). Ramann chercha à produire une réaction plus avancée dans les permutites à ammonium et à potassium en les triturant à diverses reprises avec une solution de

---

[1]) Ce cas se présente effectivement dans les expériences, déjà décrites, avec le sulfate de baryum et le chromate de baryum.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **105,** 81 (1919) ; **114,** 90 (1920).

[3]) Cette circonstance peut être un inconvénient dans l'application industrielle à l'adoucissement de l'eau ; outre que les états finaux ont une situation désavantageuse, il peut se faire que de la permutite passe en solution, et alors l'eau est souillée et on perd de la matière.

chlorure de calcium ; mais il ne put pas arriver à une transformation complète ; il est donc probable que dans ces cas les lignes sont situées très fort d'un côté. Dans nos expériences aussi nous avons constaté qu'une fine pulvérisation est sans influence sur l'hystérèse. Voilà pourquoi il est important d'examiner quelle peut être l'influence de la pulvérisation.

Supposons que nous ayons une permutite de composition $Na_2O . Al_2O_3 . 3\,SiO_2 . 2H_2O$ et de densité 2. Son poids moléculaire est 380 ; le volume d'une molécule-gramme est donc 190 cm^3. Dans un centimètre cube il y a alors $\frac{6 . 10^{23}}{190} = 3 . 10^{21}$ molécules, ou $3 . 10^{18}$ dans un millimètre cube.

Or, si l'on pulvérise jusqu'à ce que les grains aient un volume moyen de 0,001 mm^3, chaque fragment contient $3 . 10^{15}$ molécules. Si l'on se représente ces fragments sous forme cubique, il y a environ $\sqrt[3]{3 . 10^{15}} =$ 150.000 molécules environ sur une arête. Un pareil fragment est donc encore loin d'être moléculairement poreux, ce qui serait cependant nécessaire pour une transformation complète. La pulvérisation ne peut avoir de l'effet que si la substance n'est pas poreuse par rapport aux granules. Pour une substance à porosité moléculaire comme la permutite la grosseur des grains est sans importance ; tout au plus la vitesse d'établissement de l'équilibre est-elle un peu augmentée par la pulvérisation, mais la situation de l'état final n'est pas modifiée. Si l'on admet avec GÜNTHER-SCHULZE [1]) que les ions peuvent diffuser librement dans la permutite comme dans les solutions, il est clair que la pulvérisation peut tout au plus augmenter un peu la vitesse de l'échange.

Nous avons déjà parlé de l'influence qu'une interruption de la série des cristaux mixtes doit avoir sur la forme de la ligne d'équilibre ; il doit notamment se présenter une partie verticale (fig. 6). Or, la forme générale des lignes, leur forme en S, n'indique pas une tendance à la formation d'une portion verticale, mais d'une portion horizontale. Cela semblerait donc indiquer la production d'une combinaison entre les deux permutites. Si l'on admet qu'il se forme une combinaison qui n'est pas dissociée et est stable, en solution, entre des limites déterminées, cela se traduit par une forme en escalier de la ligne d'équilibre, avec une portion horizontale. Si, par contre, la combinaison est partiellement dissociée, la ligne n'est plus horizontale, mais on obtient des courbes en S.

On peut construire de pareilles courbes moyennant quelques hypothèses simplificatrices.

Nous admettons à cet effet que les solubilités des permutites à sodium et à ammonium sont égales et qu'on a approximativement :

$$\left(\frac{C_{Na}}{C_{NH_4}}\right)_{liqu.} = \left(\frac{C_{NaP}}{C_{NH_4P}}\right)_{sol.}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **89**, 2, 168 (1914) ; Zeitschr. f. Elektrochem. 1919, 330.

Or, supposons qu'il existe dans l'état solide une combinaison dissociée de composition 1 : 1, c. à d. $NaNH_4P_2$, pouvant former avec les deux constituants des séries continues de cristaux mixtes ; on a alors, si la loi d'action de masse est valable :

$$\frac{[NaNH_4P_2]}{[NaP] \cdot [NH_4P]} = K.$$

Si nous représentons par $p : q : x$ les rapports moléculaires $[NaP] : [NH_4P] : [NaNH_4P_2]$ dans la phase solide, les concentrations moléculaires dans cette phase sont :

$$[NaP] = \frac{p}{p + q + 2x}$$

$$[NH_4P] = \frac{q}{p + q + 2x}$$

$$[NaNH_4P_2] = \frac{x}{p + q + 2x}$$

Il résulte alors de l'équilibre de dissociation que

$$\frac{x}{p + q + 2x} = K \frac{pq}{(p + q + 2x)^2}$$

ou

$$2x^2 + (p + q)\, x - Kpq = 0.$$

Pour trouver la composition brute de la phase solide, correspondant à une composition quelconque de la solution, telle qu'elle est portée en coordonnée dans la représentation graphique, on admet pour K une valeur déterminée. Comme p/q est égal au rapport des concentrations des ions dans la solution, on peut, pour des valeurs données p et q, tirer x de l'équation du second degré ; seule la solution positive convient évidemment. La teneur brute en ammonium de la permutite, exprimée en molécules grammes, est

$$\frac{q + x}{p + q + 2x}.$$

On peut construire, de cette façon, pour une valeur déterminée de K, la ligne d'équilibre correspondante et l'on obtient une ligne en S. La forme de celle-ci dépend de la valeur de K. Plus K est grand, c. à d. moins la combinaison est dissociée, plus la ligne est courbée. Lorsque la dissociation est forte la ligne se rapproche de la diagonale du carré. Si l'on pose K = 5 à 6, on obtient une courbe qui, par son caractère essentiel, ressemble aux lignes déterminées expérimentalement. Mais on ne peut évidemment pas atteindre plus qu'une grossière ressemblance, puisque, pour pouvoir faire le calcul, nous avons fait toutes espèces de suppositions qui ne sont pas exactes en réalité. C'est ainsi que le composé pourrait avoir une autre composition que

précisément 1 : 1. Si le composé est plus riche en ammonium, la ligne d'équilibre est placée plus haut, s'il l'est moins, la ligne vient plus bas.

On se demande involontairement si la cause de l'hystérèse ne pourrait pas résider dans l'existence de divers composés, mixibles d'une façon continue avec les constituants ; on devrait alors admettre que la transformation de ces composés l'un dans l'autre est tellement ralentie, que pratiquement elle n'a pas lieu. Dans la transformation de permutite à sodium en permutite à ammonium il se formerait ainsi le composé pauvre en ammonium et dans la réaction inverse le composé riche en ammonium. Le retard dans les transformations des composés l'un dans l'autre et par là l'hystérèse seraient levés par transformation répétée. Si l'on songe qu'on a ici une molécule très compliquée, dans laquelle l'atome de silicium peut, tout comme le carbone, qui se trouve dans le même groupe du système périodique, former des chaînes et des anneaux avec d'autres atomes, de sorte qu'il y a possibilité d'isomérie, on peut se représenter dans la phase solide des modes de groupement différents, qui peuvent résulter les uns des autres par des transpositions intramoléculaires. L'influence de l'âge de la permutite sur la situation de l'équilibre, que nous avons constatée pour notre préparation, devrait alors être attribuée également à de pareilles transpositions intramoléculaires.

A ce propos nous rappellerons aussi les expériences de TAMMANN [1]). Cet auteur admet que dans les cristaux mixtes il peut se présenter ce qu'il appelle des isomères cristallins, par suite d'une autre disposition des atomes dans le réseau. Dans les substances isotropes la distribution sera tout à fait irrégulière et régie par les lois du calcul des probabilités. Dans les substances anisotropes il y a des régularités dans la distribution. Mais il est à prévoir que la régularité parfaite ne sera pas atteinte du coup dans la cristallisation et qu'il régnera encore une certaine irrégularité dans le cristal mixte, un état métastable, qui souvent peut être fort durable. TAMMANN expérimenta sur des cristaux mixtes d'or et d'argent, et d'or et cuivre. Lorsque la teneur en argent est descendue au-dessous d'une certaine valeur, il n'est plus possible de dissoudre dans l'acide nitrique tout l'argent du cristal mixte ; l'or exerce une action en quelque sorte protectrice. On constata qu'il y a une différence de solubilité entre les plaques cuites et non cuites, de même composition.

TAMMANN prépara deux cristaux mixtes de nitrate d'argent et de nitrate de sodium, ayant à peu près la même composition ; il obtint l'un en refroidissant très lentement les sels fondus, l'autre par cristallisation des solutions. Les deux produits furent agités, dans un thermostat, avec la même quantité de nitrate de sodium et on constata que le cristal fourni par la solution abandonna par dissolution beaucoup plus d'argent que le cristal obtenu par refroidissement.

Bien que la composition de ces deux cristaux mixtes soit voisine

---

[1]) TAMMANN, Zeitschr. f. anorg. Chem. **90**, 297 (1914) ; TAMMANN et SCHMIDT, Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1918, 296 ; Chem. Zentr.-Bl. 1919, I, 782.

de la limite d'un domaine de démixtion dans la série, il semble cependant qu'il n'a pas été question, dans ce cas, d'une démixtion ou d'une formation de couches, car TAMMANN trouva, par l'examen microscopique, que les cristaux montraient une extinction homogène.

Nous avons donc ici encore un cas où les propriétés du cristal mixte dépendent de ses états antérieurs et qui peut donc être comparé en quelque sorte aux phénomènes d'hystérèse des permutites.

En faisant des röntgenogrammes de zéolithes minéraux bien cristallisés, il sera sans doute possible de soumettre ces hypothèses au contrôle de l'expérience. Il faut cependant accorder que cette façon d'expliquer l'hystérèse a l'inconvénient qu'on est obligé de faire un certain nombre d'hypothèses non encore démontrées.

Mais d'autres explications encore sont possibles. Figurons-nous, que de la permutite à sodium se transforme en permutite à ammonium. Les réseaux dans l'espace des deux substances ont des paramètres différents. Si la permutite à sodium se transforme donc partiellement en permutite à ammonium, il faut que le paramètre du cristal prenne une valeur qui soit ou bien comprise entre celles des paramètres des deux substances pures, ou bien variable d'un endroit à un autre. Il résulte des expériences de VEGARD et SCHELDERUP [1]) sur les cristaux mixtes de chlorure de potassium et de bromure de potassium, que le paramètre des constituants ne se retrouve pas dans le cristal mixte. On pourrait admettre que l'établissement d'un pareil réseau forcé subit un retard et qu'il se forme des états qui dependent des circonstances antérieures. Mais alors, pour expliquer que l'hystérèse est levée, on devrait supposer en même temps que les résistances qui s'opposent à la formation d'un cristal mixte peuvent être supprimées par une transformation totale réitérée. Il existerait donc dans le réseau une certaine raideur, qui serait levée lorsque la permutite à sodium a été de force transformée totalement en permutite à ammonium, ou inversement.

Le réseau devient donc de plus en plus souple par transformation répétée et finalement il se plie sans difficulté aux rapports spatiaux; alors la permutite est devenue réversible et fournit immédiatement de vrais équilibres. Le fait que la permutite, lors de sa préparation, dans laquelle elle est refroidie très brusquement, prend un réseau métastable qui ne passe que très lentement dans le réseau stable, ce qui donne lieu au phénomène de l'âge, serait tout à fait d'accord avec cette manière de voir.

RÉSUMÉ.

1. J'ai préparé par voie sèche un échantillon de permutite dont pratiquement tout l'alcali est substituable par un autre.

2. Au moyen de cette préparation j'ai examiné les transformations

---

[1]) Physik. Zeitschr. **18**, 93 (1917).

avec le chlorure d'ammonium et j'ai constaté la production de faux équilibres (hystérèse chimique).

3. Par des transformations répétées à température ordinaire j'ai pu lever l'hystérèse et obtenir de vrais équilibres.

4. La situation de la véritable ligne d'équilibre se déplace par des transformations répétées à chaud.

5. J'ai constaté que par conservation de la préparation à l'état sec la situation des faux et des vrais équilibres change ; l'hystérèse diminue, mais ne disparaît pas.

6. Pour une préparation âgée l'hystérèse disparaît déjà en grande partie après une seule transformation complète en permutite à ammonium.

7. Dans la transformation permutite à sodium $\rightleftarrows$ permutite à ammonium la situation des faux et des vrais équilibres est indépendante de la dilution et de la grosseur du grain.

8. J'ai examiné la transformation permutite à sodium $\rightleftarrows$ permutite à ammomium sur une permutite industrielle ; j'ai trouvé une grande ressemblance, tant qualitative que quantitative, avec la préparation de permutite âgée.

9. Pendant une demi-année il se produisit encore une réaction excessivement lente, mais au bout de ce temps l'hystérèse n'était pas encore levée.

10. La transformation permutite à sodium $\rightleftarrows$ permutite à calcium fut examinée sur un échantillon industriel ; ici encore il se manifeste une hystérèse chimique, qui n'est cependant pas supprimée par une seule transformation totale.

11. Les états finaux dépendent de la dilution, mais ne correspondent que qualitativement à la formule de Rothmund et Kornfeld.

12. Un examen de la réaction $BaSO_4 + K_2CrO_4 \rightleftarrows BaCrO_4 + K_2SO_4$ est impossible, parce que la transformation est incomplète.

13. J'ai fait la critique des principaux travaux faits dans les derniers temps. J'ai examiné jusqu'à quel point on peut déduire de la théorie une formule pour les équilibres des permutites.

14. J'ai montré que l'hypothèse de Rothmund et Kornfeld, d'après laquelle il y aurait une interruption dans la série des permutites à sodium et thallium et dans celle des permutites à sodium et calcium, n'est pas fondée.

15. J'ai cherché à donner une explication du phénomène de l'hystérèse par des considérations sur la structure des cristaux mixtes.

STELLINGEN.

1.

De in het proefschrift beschreven verschijnselen van chemische hysterese zullen, indien zij bij physische mengkristallen voorkomen, niet te onderscheiden zijn van laagvorming, tenzij het gelukt de beide kristallen quantitatief in elkaar om te zetten.

2.

De ketelwaterreiniging door middel van permutiet zal slechts technische voordeelen kunnen bieden boven het kalk-soda-proces bij water met kleine tijdelijke hardheid en weinig vrij koolzuur.

3.

Voor wasscherijen, ververijen e. d. is groote tijdelijke hardheid bij het permutiet-reinigingsproces geen bezwaar.

4.

De scheiding van aluminium van cobalt met ammoniumcarbonaat en ammoniumchloride is niet mogelijk.

Rüdisüle, Band V, p. 383.

5.

De titratie van alkalicarbonaten volgens de methode van WARDER kan slechts benaderde uitkomsten geven.

6.

De in de literatuur meermalen voorkomende opvatting, dat het voldoen aan de adsorptieisotherm van FREUNDLICH wijst op adsorptieverschijnselen, is in haar algemeenheid onjuist.

7.

De methode van MC GREGOR voor de bepaling van de dissociatiegraden van twee gemengde electrolyten is alleen bruikbaar voor zouten, waarin de niet-gemeenschappelijke ionen met den coëfficient 1 voorkomen.

Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 529 (1900).

8.

Hoewel het optreden van een metastabiel hydraat van oenanthol met hooger smeltpunt dan het stabiele niet onmogelijk moet worden geacht, is een nader experimenteel onderzoek daarvan toch gewenscht.

Diss. Mej. A. C. NOORDUYN, Leiden 1918.

9.

Rhythmische neerslagvorming in gelatine (LIESEGANGsche ringen) kan in hoofdzaak worden verklaard als periodieke uitvlokking van het kolloïdale reactieproduct door schommelingen van de electrolytconcentratie om de drempelwaarde.

Zeitschr. f. koll. Chem. **27**, 28 (1920).

10.

KEHRMANN's opvatting van de donkergekleurde acridoniumzouten als meri-chinoïde verbindingen is ongegrond.

Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46—50.**

11.

Voor de bepaling van metalloïden in organische verbindingen kan in vele gevallen de methode van CARIUS met voordeel worden vervangen door de katalytische oxydatie met waterstofperoxyde volgens MANDEL en NEUBERG.

Biochem. Zeitschr. **71**, 196 (1915).

12.

Het merkwaardig verschijnsel, dat, hoewel de hoeveelheid extract, die met pyridine uit steenkool wordt verkregen, parallel loopt met het gasgehalte, dit laatste door de extractie slechts weinig vermindert, kan worden verklaard uit een gedeeltelijke depolymerisatie van de gasvormende verbindingen door pyridine.

13.

Het verdient overweging na te gaan, in hoeverre het COTTRELL-procédé in ons land kan worden toegepast voor de eenvoudige bestrijding van fabrieksrook.

14.

Wegens de uitbreiding van omvang en moeilijkheden der technisch-economische en sociaal-economische vraagstukken tijdens en na den wereldoorlog, verdient het overweging in de opleiding van den ingenieur op te nemen het onderwijs in de economie in haar verband met techniek en maatschappij.

3 0112 072894618

UNIVERSITY OF ILLINOIS
NOV 9 1922